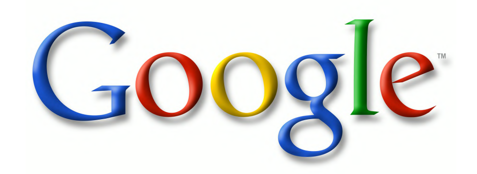




Die Chemie

der

Natürlichen Farbstoffe

Die Chemie

der

Natürlichen Farbstoffe

Von

Dr. Hans Rupe

Privatdocent an der Universität Basel

(Zugleich als fünften Bandes vierte Gruppe von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie)

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1900

Seinen Freunden

Dr. E. Noelting

Director der Chemie-Schule Mülhausen i. E.

und

Dr. R. Nietzki

Professor der Chemie an der Universität Basel

in Dankbarkeit zugeeignet

Vorwort.

Seit dreißig Jahren, d. h. seit dem Erscheinen der „Chemischen Technologie der Spinnfasern von Dr. P. A. Bolley, 1867" und des Werkes von Schützenberger: „Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei, deutsche Bearbeitung von Dr. H. Schröder, 1870" ist eine zusammenhängende Beschreibung der natürlichen Farbstoffe nicht mehr unternommen worden. Seitdem ist aber auch auf diesem Gebiete die Wissenschaft nicht stillgestanden, und immer kleiner wird der Kreis der Farbstoffe von gänzlich unbekannter Constitution.

Als ich einer Anregung des Herausgebers des Handbuches der chemischen Technologie folgend, diesen Theil des Werkes zu schreiben begann, legte ich den Schwerpunkt der Arbeit auf die Chemie der natürlichen Farbstoffe und brachte sie, soweit dies angängig war, in ihrer historischen Entwickelung zur Anschauung; weit kürzer, und nur das Nöthigste bringend, wurde der technische Theil abgefaßt, doch schien dies um so eher gerechtfertigt, als die Verwendung dieser Farbstoffe in der Färberei und im Zeugdruck von Tag zu Tag unbedeutender wird. Die zur Orientirung da und dort beigefügten Druckvorschriften sind zum Theil den Werken von Lauber, Schützenberger und Sansone entnommen.

Bearbeitet wurden in erster Linie diejenigen Farbstoffe, welche in den letzten achtzig Jahren eine technische Anwendung fanden, dann aber auch solche, die in irgend einer Weise wissenschaftliches Interesse beanspruchen, ohne vielleicht je zum Färben gedient zu haben. Dagegen mußte das große Heer der — allerdings bis jetzt meist nur sehr dürftig untersuchten — Blüthenfarbstoffe unberücksichtigt bleiben, ebenso Chlorophyll (worüber übrigens schon eine Monographie vorliegt); weniger ausführlich wurden ferner Krapp und Indigo behandelt, weil über diese Farbstoffe schon zahlreiche Einzeluntersuchungen veröffentlicht wurden. In Anbetracht der

Thatsache, daß die das Gebiet der natürlichen Farbstoffe betreffende Literatur ungemein zersplittert ist und oftmals bis zum Anfange des verflossenen Jahrhunderts zurückverfolgt werden mußte, bin ich mir wohl bewußt, etwas recht Lückenhaftes zu Stande gebracht zu haben; möchten die Fachgenossen diesem Umstande Rechnung tragen und mich auf Fehlendes aufmerksam machen!

Herrn Dr. E. Noelting (Mülhausen i. E.), dessen bewährter Rath mir während der Abfassung dieser Arbeit in reichem Maße zu Theil wurde, spreche ich auch hier meinen herzlichsten Dank aus, ebenso der Firma Joh. Rud. Geigy und Comp. (Basel), die mir meine Fragen in zuvorkommendster Weise beantwortete, ich erhielt von ihr unter Anderem auch die statistischen Angaben über Import und Preisbewegungen der verschiedenen Farbstoffe. Auskunft verdanke ich ferner den Herren: Geheimrath Prof. Engler (Karlsruhe), Dr. H. Geiger (Basel), Prof. v. Kostanecki (Bern), Geheimrath Prof. Liebermann (Berlin), Prof. Nietzki (Basel), Prof. Piccard (Basel), Prof. Pictet (Genf), H. Schmid (Mülhausen i. E.). Zusammenstellungen der künstlichen Farbstoffe, welche die wichtigsten natürlichen verdrängen, verdanke ich der Freundlichkeit der Firmen L. Cassella u. Comp. (Frankfurt a. M.), Joh. Rud. Geigy und Comp. (Basel) und der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (Höchst a. M.). Herrn Dr. Labhardt (Mülhausen i. E.) danke ich für seine Unterstützung beim Lesen der Correcturen, Herrn O. Wolf (Basel) für die Ausarbeitung des Registers.

Das Manuscript war im Wesentlichen Ende Mai 1899 abgeschlossen, die Nachträge gehen bis zum December 1899.

Basel, im Februar 1900.

H. Rupe.

Inhaltsverzeichniß.

Farbstoffe der Pyronreihe.

Eine ganze Reihe durchweg gelber Farbstoffe leitet sich vom γ-Pyron, einem sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ringe ab. Während die isomeren α-Pyrone als Lactone von δ-Oxysäuren aufgefaßt werden können:

```
    /CH=CH\
CH<        >O  =  α-Pyron,
    \CH—CO/
```

nimmt man in den hier besonders in Betracht kommenden γ-Pyronen Anhydride von 1, 5-Dioxy-3-ketonen an:

```
      CO
     /  \
   HC    CH
   ||    ||     =  γ-Pyron.
   HC    CH
     \  /
      O
```

In der That sind aus solchen Dioxyketonen γ-Pyronderivate auf synthetischem Wege dargestellt worden. So ist es Claisen[1]) gelungen, die Chelidonsäure, die zuerst von Probst[2]) (die übrige Literatur über Chelidonsäure ist in der angeführten Abhandlung von Claisen zusammengestellt worden) im Safte des Schöllkrautes (Chelidonium majus) aufgefunden wurde, aus einem Triketon zu erhalten, und er stellte durch diese Synthese die Constitution derselben endgültig fest. Sie ist eine Pyrondicarbonsäure und entsteht leicht beim Behandeln von Acetondioxalsäureester mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. beim Eindampfen mit rauchender Salzsäure:

```
     CO                  CO                    CO
    /  \                /  \                  /  \
  CH2  CH2            CH    CH              CH    CH
   |    |      =      ||    ||      =       ||    ||       + H2O.
  CO   CO            C.OH  C.OH             C      C
  /      \           /        \            / \    / \
CO2R    CO2R       CO2R      CO2R       CO2R   O    CO2R
                                          Chelidonsäureester
```

---

[1]) Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 111. — [2]) Probst, Ann. Chem. Pharm. 29, 116.

Die Farbstoffe dieser Gruppe leiten sich nun ab von Phenylderivaten des γ-Pyrons, und zwar sind hier zwei solcher streng zu unterscheiden, nämlich erstens die Derivate des Diphen- oder Dibenzopyrons oder Xanthons, und zweitens diejenigen des β-Phenyl-benzo-γ-Pyrons oder des Flavons. Beide Stammsubstanzen haben chromogenen Charakter (s. Flavonderivate); im Xanthon ist als Chromophor die Gruppe —C=O— zu betrachten (nach v. Kostanecki), die Farbstoffe werden gebildet durch den Eintritt der auxochromen Hydroxylgruppen. Eigentliche Farbstoffe sind nur Gentisin (Gentiseïn) und Datiscetin; Euxanthon selbst ist kein Farbstoff, nur sein Glycosid mit Glycuronsäure bildet gelb gefärbte Salze und ist im Stande, gebeizte Stoffe zu färben.

I. Gruppe des Xanthons.

Die Xanthone können aufgefaßt werden als Ketoderivate des Xanthens oder Methylendiphenylenoxyds[1]):

CH_2 CO

O O

Xanthen Xanthon

da sie durch Reduction — beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder beim Destilliren über glühenden Zinkstaub — in jenes übergeführt werden.

Sie werden nach einer ganz allgemeinen Reaction synthetisch dargestellt durch Condensation von Phenolen mit Salicylsäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid u. a.

Xanthon, $C_{13}H_8O_2$ (Diphenylenketonoxyd, Carbonyldiphenyloxyd, o-Benzophenonoxyd):

5 CO 4
6 3
7 2
8 O 1

Es wurde zuerst erhalten von Kolbe und Lautenmann[2]) im Jahre 1860 beim Behandeln von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid und als „lasylsaures Phenyloxyd" beschrieben. Gräbe[3]), Behr und van Dorp[4]) fanden später gleichzeitig, daß beim Erhitzen von Phenol mit Bleioxyd Xanthon sich bildet. Was die übrigen Methoden betrifft, nach welchen diese Verbindung

[1]) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 254, 299; Dreher und v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 72; Gräbe, ibid. 23, Ref. 14. — [2]) Kolbe und Lautenmann, Ann. Chem. Pharm. 115, 197. — [3]) Gräbe, ibid. 254, 265. — [4]) Behr und van Dorp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 398.

in der Folge konnte gewonnen werden, so sei hier auf die betreffende Originalliteratur [1]) hingewiesen, und es sollen nur diejenigen kurz angeführt werden, welche sich zur Darstellung empfehlen.

1. Aus Salicylsäure [2]). Salicylsäure wird mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid sechs bis acht Stunden am Rückflußkühler gekocht:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.OH \\ \diagdown O.H\end{matrix} \quad \begin{matrix}H.O \diagdown \\ OH.CO \diagup\end{matrix}C_6H_4 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}C_6H_4 + 2\,H_2O + CO_2.$$

2. Aus Salicylsäure-Phenylester (Salol) [3]). Salol wird in schwachem Sieden erhalten, wobei das gebildete Phenol abdestillirt. Bei dieser Reaction sind drei verschiedene Vorgänge aus einander zu halten:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{matrix}-CO_2C_6H_5 \\ -OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}-CO_2H \\ -O.C_6H_5\end{matrix}$$

Salicylsäure-Phenylester Salicylsäure-Phenyläther.

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{matrix}-COOH \\ -O-\end{matrix}C_6H_5 = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}C_6H_4$$

Xanthon

$$\text{III.}\quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO_2C_6H_5 \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O = 2\,C_6H_5OH + CO_2.$$

Von je 2 Mol. Salol dient also nur eins zur Synthese von Xanthon, das andere wird nach III. zersetzt.

Die Synthese von Seifert-Gräbe ist beweisend für die Constitution des Xanthons.

Das Xanthon krystallisirt aus Alkohol in weißen, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 174°; die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine charakteristische, hellblaue Fluorescenz.

Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reagirt es nicht.

---

[1]) Salzmann und Wichelhaus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1397; Merz und Weith, ibid. 14, 187; R. Richter, Journ. f. prakt. Chem. [2] 28, 237. — [2]) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 254, 265; H. W. Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 339; G. Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. 1883, S. 123. — [3]) Seifert, Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 472; Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 254, 165; Gräbe und Feer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2612.

Außer dem schon erwähnten Methylendiphenylenoxyd oder Xanthen sind noch andere Reductionsproducte des Xanthons bekannt geworden. So erhielt man beim Kochen von Xanthon mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub den entsprechenden secundären Alkohol, das Xanthydrol[1]):

$$O{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}CH.OH,$$

während beim Reduciren in saurer Lösung (in Eisessig) mit Zinkstaub das Dixanthylen[2]) entsteht:

$$O{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}C{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}O.$$

Dixanthylen

Monooxyxanthone, $C_{13}H_7(OH)O_2$.

Alle vier möglichen Monooxyxanthone sind bekannt und synthetisch dargestellt worden durch Condensation von Salicylsäure mit Resorcin, Hydrochinon oder Brenzcatechin bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid[3]) oder aus dem Salolen mehrwerthiger Phenole[4]).

Dioxyxanthone, $C_{13}H_6(OH)_2O_2$.

Unter den Dioxyxanthonen beansprucht ein ganz besonderes Interesse das 2,8-Dioxyxanthon oder Euxanthon, weil dasselbe theils in freiem Zustande, theils als Glycuronsäureverbindung oder Euxanthinsäure den färbenden Bestandtheil des Purrees oder Indischgelbs ausmacht.

Euxanthon, 2,8-Dioxyxanthon.

[Strukturformel: Xanthongerüst mit O oben, CO unten, Ringpositionen 1–8; OH an Position 2 und an Position 8]

Die ersten Untersuchungen über die Bestandtheile des Indischgelbs oder Purrees wurden von Erdmann[5]) und von Stenhouse[6]) unternommen.

---

[1]) R. Meyer u. Saul, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1276. — [2]) Gurgenjanz und v. Kostanecki, ibid. 28, 2310. — [3]) v. Kostanecki u. Rutishauser, ibid. 25, 1648; v. Kostanecki u. Dreher, ibid. 26, 71. — [4]) Baumeister, ibid. 26, 79. — [5]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. [1] 33, 190; 37, 385. — [6]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 60, 423.

Erdmann gelang es, daraus eine gelbe, krystallisirende Substanz abzuscheiden, die von ihm Euxanthinsäure genannt wurde; dieselbe ging beim Schmelzen in ein gelbes Sublimat, das Euxanthon, über. Später untersuchten auch Gerhard und Laurent[1]) diese Verbindung, allein es gelang ihnen ebenso wenig wie den erstgenannten Forschern, das Dunkel, in welches die Natur jener merkwürdigen Körper gehüllt war, etwas zu lichten. Ueber die empirischen Formeln selbst bestand keine Sicherheit; während Erdmann und Stenhouse dem Euxanthon die Formel $C_{13}H_8O_4$ beilegten, gaben ihm Gerhard und Laurent die Formel $C_{10}H_6O_3$ oder $C_{20}H_{12}O_6$.

Im Jahre 1870 machte v. Baeyer[2]) diese Farbstoffe zum Gegenstande eines eingehenden systematischen Studiums, und wir verdanken ihm neben der Kenntniß der Spaltungsproducte dieser Verbindungen auch die genaue Feststellung der Molecularformel derselben, indem er nämlich auf Grund zahlreicher Analysen zeigen konnte, daß dem Euxanthon die Zusammensetzung $C_{13}H_8O_4$, mithin die zuerst von Erdmann und Stenhouse aufgefundene, zukommt. Er entdeckte die Euxanthonsäure, als er das Euxanthon der Kalischmelze unterwarf, und fand auch, daß bei dieser Operation gleichzeitig Hydrochinon gebildet wird.

Im Hinblick auf alle diese Ergebnisse kam v. Baeyer zu dem Schluß, das Euxanthon lasse sich möglicherweise vom Benzophenon ableiten und sei als ein Chinon des Oxybenzophenons anzusehen:

$$\underset{\text{Euxanthon}}{HO{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_3{=}O_2} \qquad \underset{\text{Benzophenon}}{C_6H_5.CO.C_6H_5},$$

eine Ansicht, die der Wirklichkeit schon in hohem Maße nahe kam.

Salzmann und Wichelhaus[3]) erhielten beim Kochen des Euxanthons mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, und gaben in Folge dessen dem Farbstoff die Constitutionsformel:

$$CO\begin{matrix}\diagup C_6H_3 \diagdown \\ \diagdown C_6H_3 \diagup\end{matrix}\begin{matrix}OH \\ O \\ OH\end{matrix},$$

die ja in der Folge als die richtige anerkannt werden mußte. Sie untersuchten ferner die Reductionsproducte des Euxanthons, — erhalten beim Arbeiten mit Natriumamalgam und Destilliren über glühenden Zinkstaub — (die übrigens v. Baeyer schon in Händen hatte), entdeckten das Methylendiphenylenoxyd und durch Oxydation des letzteren mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure das Xanthon, ohne indessen die richtige Zusammensetzung dieser Verbindungen zu finden, indem sie dem Reductionsproducte die Formel $CO\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}$ gaben und dasselbe als ein Carbodiphenylen ansprachen.

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhard 1849, p. 377. — [2]) v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 257. — [3]) Salzmann und Wichelhaus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1397.

Hier greifen nun die Arbeiten Gräbe's ein, dem es, in Gemeinschaft mit seinen Schülern, endlich gelang, die Natur jenes merkwürdigen Farbstoffes in der befriedigendsten Weise vollständig aufzuklären. Gräbe und Ebrard[1]) wiesen zunächst nach, daß das von Salzmann und Wichelhaus beschriebene, durch Zinkstaubdestillation erhaltene Reductionsproduct des Euxanthons identisch ist mit dem von Merz und Weith[2]), bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenol erhaltenen Methylendiphenylenoxyd, welchem die Formel

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O$$

zukommt, und das also als die Muttersubstanz des Euxanthons zu betrachten ist. Etwas später machten sich Zweifel geltend über die Richtigkeit der von Salzmann und Wichelhaus aufgestellten und von Gräbe und Ebrard bestätigten Euxanthonformel. Spiegler[3]) nämlich kam zu der Ansicht, das Euxanthon sei als Lacton aufzufassen, da es weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin reagire:

$$\begin{matrix}C_6H_4-O\\|\qquad|\\C_6H_4-CO\end{matrix},$$

Euxanthon nach Spiegler

allein Gräbe[4]) konnte unschwer nachweisen, daß diese Lactonformel mit allen Thatsachen im Widerspruch stünde. Zunächst läßt sich die Bildung von Dioxybenzophenon, $CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4-OH\\C_6H_4-OH\end{matrix}\right.$, aus dem Xanthon bei der Kalischmelze desselben nicht in Einklang mit einer solchen Formel bringen, und eine Beobachtung R. Richter's[5]), daß sich beim Erhitzen von orthophenylbenzoësaurem Natrium mit Phosphoroxychlorid Diphenylenketonoxyd bilde, erwies sich als unrichtig[6]), da hierbei Diphenylenketon entsteht.

Eine Frucht der umfassenden Untersuchungen Gräbe's war die Synthese des Euxanthons.

Eine solche war schon verschiedene Male vergeblich versucht worden; Salzmann und Wichelhaus[7]) erhitzten Hydrochinon mit Oxalsäure und Schwefelsäure, Gräbe und Ebrard[8]) verschmolzen ohne Erfolg die durch Behandeln von Carbodiphenylenoxyd oder Methylendiphenylenoxyd mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäuren mit Kali, während aus einem Diamidoxanthon eine Dioxyverbindung erhalten wurde, die ein Isomeres des Euxanthons vorstellt[9]). Eine directe Synthese eines Dioxyxanthons, des Iso-Euxanthons, gelang Bistrzycki und v. Kostanecki[10]) beim Destilliren von β-Resorcyl-

[1]) Gräbe und Ebrard, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1675. — [2]) Merz und Weith, ibid. 14, 187. — [3]) Spiegler, ibid. 17, 807. — [4]) Gräbe und Feer, ibid. 19, 2607. — [5]) R. Richter, Journ. f. prakt. Chem. 28, 237. — [6]) Gräbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2331. — [7]) Salzmann und Wichelhaus, ibid. 10, 1403. — [8]) Gräbe und Ebrard, ibid. 15, 1675. — [9]) Gräbe, ibid. 16, 862. — [10]) Bistrzycki und v. Kostanecki, ibid. 18, 1986.

säure (weil bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon Trinitroresorcin entsteht) mit Essigsäureanhydrid:

OH O OH

CO

Gräbe[1]) stellte nun fest, daß bei der Kalischmelze von Euxanthon neben Hydrochinon, wie schon v. Baeyer beobachtete, auch Resorcin entsteht, und es schien ihm deshalb in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Hydroxyle in unsymmetrischer Weise, -2, 6- oder -2, 8-, in dem Farbstoffe gelagert seien. Auf Grund dieser Anschauungen gelang nun schließlich die Synthese des Euxanthons beim Destilliren eines Gemisches von β-Resorcylsäure mit Hydrochinoncarbonsäure und Essigsäureanhydrid:

OH OH | OH | OH O
COOH | COOH OH | = | 6 5 4 3 7 8 1 2 CO OH

β-Resorcylsäure | Hydrochinoncarbonsäure | 2, 6-Dioxyxanthon

$+ 2 H_2O + CO_2$.

v. Kostanecki und Neßler[2]) vereinfachten später diese Synthese, indem sie die β-Resorcylsäure durch Resorcin ersetzten, danach aber sind für das Euxanthon zwei Formeln möglich, neben der von Gräbe aufgestellten noch:

O

OH

OH CO

= 2, 8-Dioxyxanthon.

I. OH OH | OH | = | OH O
COOH OH | | OH CO $+ 2 H_2O$

= 2, 6-Dioxyxanthon.

[1]) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. **254**, 265. — [2]) v. Kostanecki u. Neßler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3983.

II. (OH, OH, OH, COOH, OH) = (O, OH, OH, CO) + $2 H_2O$

= 2, 8-Dioxyxanthon.

v. Kostanecki neigt zu der Ansicht hin, daß die Formel II. der ersten von Gräbe aufgestellten vorzuziehen sei, und stützt sich dabei auf folgende Thatsachen:

Beim Condensiren von Salicylsäure mit Resorcin bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid greift der Salicylsäurerest mit Vorliebe zwischen die beiden Hydroxyle des Resorcinrestes ein, so daß hier fast ausschließlich das 1-Oxyxanthon gebildet wird [1]):

(OH, COOH, OH, OH) = (O, CO, OH) + $2 H_2O$.

Ganz ebenso reagiren mit Resorcin die drei Kresotinsäuren einerseits und Orcin und Kresorcin mit der Salicylsäure andererseits, und in gleicher Weise erhält man auch aus β-Resorcylsäure und Resorcin das 1, 6-Dioxyxanthon:

(OH, OH, COOH, OH, OH) = (OH, O, CO, OH) + $2 H_2O$.

Eine andere Stütze für die Ansicht v. Kostanecki's bietet das Verhalten des Euxanthons beim Alkyliren. Schon Herzig [2]) hatte darauf hingewiesen, daß zwischen Quercetin und Euxanthon eine gewisse Analogie bestehe, indem ihre Aethylverbindungen noch ein freies Hydroxyl enthalten und gelbe, durch Wasser zersetzliche Kaliumverbindungen liefern. v. Kostanecki und Dreher [3]) stellten fest, daß in den Oxyxanthonen die Hydroxylgruppe in der Stellung 1 oder 8 sich der Alkylirung widersetzt und daß solche Verbindungen in Alkalien schwer lösliche gelbe Natronsalze liefern. Beim Methyliren des Euxanthons [4]) erhält man nun einen Monomethyläther, der ein gelbes, in Alkali unlösliches Natronsalz giebt, das leicht durch Wasser

[1]) v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1989. — [2]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 12, 161. — [3]) v. Kostanecki und Dreher, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 71. — [4]) v. Kostanecki, ibid. 27, 1992.

zersetzt wird. Alle diese Beobachtungen machen es also wahrscheinlich, daß das Euxanthon als 2,8-Dioxyxanthon aufzufassen ist.

Eigenschaften des Euxanthons.

Gelbe Nadeln oder Blättchen, Schmelzpunkt 240° (corr.), schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt. Es löst sich in Alkalien und concentrirtem Ammoniak, giebt mit Bleiessig in alkoholischer Lösung einen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht, wie schon v. Baeyer bemerkte, ein weißes, an der Luft rasch violett werdendes Product, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe löst. Die Bildung von Methylendiphenylenoxyd (Xanthen) beim Destilliren über glühenden Zinkstaub wurde schon erwähnt.

Euxanthonsäure oder Tetraoxybenzophenon,

OH OH

OH CO OH

bildet sich (v. Baeyer) beim Erhitzen von Euxanthon mit der dreifachen Menge Kali und etwas Wasser auf 260 bis 270° [1]), Schmelzpunkt 200 bis 202°; geht unter Wasserabspaltung in Euxanthon über. Bei stärkerer Einwirkung bildet sich Hydrochinon und Resorcin.

Bei durchgreifender Nitrirung erhält man aus dem Euxanthon Styphninsäure oder Trinitroresorcin [2]).

Euxanthon-Dimethyläther [3]), gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 130°.

Euxanthon-Diäthyläther [3]), farblose Säulen vom Schmelzpunkt 126°.

Diacetyleuxanthon [4]), durchsichtige, schwach gelbe Prismen, Schmelzpunkt 185°.

Euxanthon hat keine färbenden Eigenschaften.

Disazobenzoleuxanthon [5]), $C_{13}H_6O_4(C_6H_5N_2)_2$.

C_6H_5—N=N N=N—C_6H_5

O

(?)

CO OH

OH

[1]) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 254, 300. — [2]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 33, 205; 37, 397. — [3]) Gräbe und Ebrard, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1675. — [4]) Salzmann u. Wichelhaus, ibid. 10, 1397. — [5]) A. G. Perkin, Journ. of the chem. soc. 73, 666.

Entsteht, wenn eine schwach alkalische Lösung von Euxanthon mit einer Lösung von 2 Mol. Diazobenzolsulfat versetzt wird. Rother Niederschlag, wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Eisessig und Nitrobenzol in ziegelrothen Nadeln erhalten, vom Schmelzpunkt 249 bis 250°. Der Körper ist unlöslich in kalten, verdünnten Alkalien, beim Erwärmen löst er sich, zersetzt sich aber dabei etwas.

Acetyldisazobenzoleuxanthon, $C_{13}H_4O_4(C_2H_3O)_2(C_6H_6N_2)_2$. Erst nach dreistündigem Kochen der Azoverbindung mit Essigsäureanhydrid ist die Acetylirung derselben beendigt. Ockergelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig und Toluol), Schmelzpunkt 197 bis 199°, nur schwierig in kochenden Alkalien löslich.

Euxanthinsäure, $C_{19}H_{18}O_{11}$.

Die Euxanthinsäure ist der stetige Begleiter des Euxanthons im Indischgelb und bildet, an Calcium oder Magnesium gebunden, hauptsächlich die besseren und unzersetzten Sorten desselben.

Erdmann[1]), der diese Säure zuerst untersuchte, zerlegte sie mittelst concentrirter Schwefelsäure in Euxanthon und eine syrupöse Substanz, die er Hamathionsäure nannte, und welche, wie Schmid[2]) fand, in alkalischer Lösung Kupferoxyd reducirte.

v. Baeyer[3]), in seiner schon mehrfach citirten Abhandlung, stellte zuerst die richtige Formel (weniger 1 H_2O) für die Euxanthinsäure fest und drückte die Spaltung, welche dieselbe mit Säuren erleidet, durch folgende Gleichung aus:

$$\underset{\text{Euxanthinsäure}}{C_{19}H_{16}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Euxanthon}}{C_{13}H_8O_4} + C_6H_{10}O_7.$$

„Was die Sustanz $C_6H_{10}O_7$ ist, muß noch dahingestellt bleiben, man kann nur vermuthen, daß sie eine Art von Zuckersäure ist, die in der Mitte zwischen Isodiglycoläthylensäure und Zuckersäure steht."

Diese scharfsinnige Vermuthung v. Baeyer's konnte vollständig bestätigt werden. Es gelang nämlich Spiegel[4]), die Euxanthinsäure zu spalten, ohne daß die zuckerartige Substanz zersetzt wurde, indem er sie mit 2 procentiger Schwefelsäure im Einschmelzrohre drei bis vier Stunden lang bei 140° erhitzte. Die auf diese Weise neben Euxanthon erhaltene Substanz konnte identificirt werden mit der von Schmiedeberg und Meyer[5]) entdeckten Glycuronsäure. Die Constitution der Glycuronsäure, welche im Harn auftritt, gebunden an Campher, Borneol, Chloral, Phenol u. s. w., nach dem Verfüttern dieser Substanzen, ist jetzt durch die von E. Fischer und Piloty[6]) ausgeführte Synthese (aus Zuckersäure resp. Zuckerlactonsäure durch Reduction mit Natriumamalgam) vollständig sicher bestimmt, sie ist eine Tetra-

---

[1]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 33, 90; 37, 385. — [2]) Schmid, Ann. Chem. Pharm. 93, 88. — [3]) v. Baeyer, ibid. 155, 257. — [4]) Spiegel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1964. — [5]) Schmiedeberg u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie III, S. 422. — [6]) E. Fischer u. Piloty, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 521.

oxyaldehydcarbonsäure, CHO . $(CH.OH)_4COOH$. Es geht daraus hervor, daß die Euxanthinsäure die schon von Gräbe (l. c.) angenommene Constitutionsformel besitzt:

$$OH.C_6H_3\overset{O}{\underset{CO}{\diamond}}C_6H_3.O.CH.OH.(CH.OH)_4COOH.$$

Daß die Euxanthinsäure in der That, wie es jetzt ja unzweifelhaft festgestellt ist, ein Product des thierischen Stoffwechsels ist, wurde von v. Kostanecki[1]) und Thierfelder[2]) experimentell bestätigt, indem sie Kaninchen mit Euxanthon fütterten und im Harn Euxanthinsäure nachweisen konnten.

Die Euxanthinsäure, die aus dem Jaune indien (s. unten) A, B u. C sogleich rein erhalten wird, krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. H_2O in glänzenden, strohgelben Blättchen, die sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Aether und kochendem Alkohol lösen. Sie schmilzt bei 156 bis 158° und beginnt bei dieser Temperatur sich zu zersetzen, indem sie in Euxanthon, Kohlensäure und Wasser zerfällt. Beim Trocknen bei 130° erhält man ihr Anhydrid.

Die Säure bildet im Wesentlichen zwei Reihen von Salzen: $C_{19}H_{17}O_{11}Me$ und $C_{19}H_{16}O_{11}Me_2$ (das Metall in dieser Formel als einwerthig angenommen). Am wichtigsten ist das Magnesiumsalz, da dasselbe die Hauptmenge des „Jaune indien“ bildet. Gelbe, mikroskopische Nadeln, entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel: $C_{19}H_{16}O_{11}Mg + 5\,H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 160°.

Indischgelb, Jaune indien, Indian Yellow, Piuri, Purree, Purrea arabica.

Ueber den Ursprung des Indischgelbs herrschten früher die verschiedenartigsten Meinungen. Um authentische Nachrichten über die Gewinnung dieses Farbstoffs zu erhalten, wandte sich Gräbe[3]) an Dr. Hugo Müller in London; die Direction des berühmten Royal botanical Garden in Kew, welche auf Veranlassung desselben Nachforschungen anstellte, erhielt durch das „India Office“ den Bericht eines Inders T. N. Mukharji, der an Ort und Stelle sich die Bereitung des Materiales angesehen hatte.

Das Indian Yellow oder Piuri wird in Monghyr, einer Stadt in Bengalen, dargestellt, und zwar aus dem Harn von Kühen, die fast ausschließlich mit Mangoblättern gefüttert werden. Der Harn, der dadurch eine schön gelbe Farbe erhält, wird während des Tages in schmalen, irdenen Töpfen gesammelt und Abends in ein irdenes Gefäß, das direct erhitzt wird, gegossen; die Hitze bewirkt die Ausscheidung des gelben Stoffes. Er wird durch ein Stück Zeug durchgepreßt und das Sediment, in eine Kugel geformt, zuerst

[1]) v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2918. — [2]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie XI, S. 388. — [3]) Gräbe, Ann. Chem. 254, 267.

mittelst Holzkohlenfeuer und dann an der Sonne getrocknet. Es ist dann im verkäuflichen Zustande.

Eine Kuh producirt durchschnittlich 3,4 Liter Harn pro Tag, welche etwa 56 g Piuri liefern. Die Jahresproduction soll 5000 bis 7500 kg betragen. In Anbetracht der Thatsache, daß v. Kostanecki den Uebergang von Euxanthon zu Euxanthinsäure im thierischen Organismus nachgewiesen hat, ist es nun wohl zweifellos, daß das Piuri seine Entstehung einer in den Mangoblättern enthaltenen, mit dem Euxanthon jedenfalls in naher chemischer Beziehung stehenden Substanz verdankt. Was nun aber diese Substanz ist, scheint noch nicht bekannt zu sein, denn obwohl Schmid [1]) die Ansicht ausgesprochen hatte, daß es das Mangostin sei, welches die Bildung des Indischgelbs bedinge, so gelang es später Külz [2]) nicht, in dem Harn eines Kaninchens, das mit Mangostin gefüttert wurde, Euxanthinsäure aufzufinden.

Das Piuri besteht aus runden Kugeln, die innen schön gelb sind, während die äußere Schicht braun oder schmutzig dunkelgrün gefärbt ist; sie besitzen einen charakteristischen, an Harn erinnernden Geruch. Die unzersetzten Theile enthalten nur Euxanthinsäure, als Magnesium- oder Calciumsalz, im zersetzten Theile aber findet sich das Euxanthon vor, theils frei, theils ebenfalls an jene Erden gebunden. Je besser also die Sorte Piuri ist, je weniger Euxanthon und je mehr Säure sind darin enthalten. Das „Jaune indien“ kommt unter den Marken A (die beste) bis G in den Handel; A bis D enthalten im Durchschnitt 65 Proc. Euxanthinsäure und 3 Proc. Euxanthon, die Marke G dagegen 33 bis 34 Proc. Säure und 34 Proc. Euxanthon.

Zur Gewinnung dieser Verbindungen (nach Gräbe) wird das Jaune indien mit verdünnter Salzsäure durchgerührt, bis die ganze Masse die hellgelbe Farbe der freien Säuren angenommen hat. Nach dem Auswaschen mit Wasser, wodurch die unorganischen Bestandtheile entfernt werden, wird der noch feuchte Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, wodurch die Euxanthinsäure in Lösung geht, sie wird nach dem Ansäuern des Filtrates im krystallinischen Zustande von rein hellgelber Farbe erhalten.

Das zurückgebliebene Euxanthon wird in Natronlauge gelöst und mit einer Säure wieder ausgefällt.

Das Indischgelb wird nun als Malerfarbe (besonders in der Aquarellmalerei) benutzt; die Euxanthinsäure besitzt viel stärker färbende Eigenschaften als das Euxanthon, indem sie im Stande ist, metallische Beizen anzufärben, sie findet jedoch in der Färberei keine Anwendung.

Trioxyxanthone, $C_{13}H_5(OH)_3O_2$.

Gentisin und Gentiseïn.

Das Gentisin wurde im Jahre 1827 von Henry und Caventon [3]) in der Enzianwurzel (Gentiana lutea) entdeckt als eine gelbe, krystalli-

[1]) Schmid, Ann. Chem. Pharm. 93, 87. — [2]) Külz, Zeitschr. f. Biologie 1887, S. 4, 75. — [3]) Henry und Caventon, Journ. d. Pharm. 1821, S. 178.

sirende Substanz, die sie für das bittere Princip der Wurzel hielten. Tromsdorff[1]) jedoch zeigte später, daß man den durch öfteres Umkrystallisiren gereinigten Körper nicht zu den Bitterstoffen, sondern zu den Farbstoffen rechnen müsse, der von Henry und Caventon erhaltene war noch mit einem Harz verunreinigt gewesen. Auch Leconte[2]) kam zu dieser Ansicht und wandelte den von den Entdeckern gewählten Namen Gentianin in Gentisin um. Diese Namen sollten an den illyrischen König Gentis oder Gentius erinnern, der, nach Plinius und Dioscorides, zuerst die heilsame Wirkung der Gentianawurzel erkannt haben soll.

Baumert[3]) studirte darauf im Laboratorium von Redtenbacher das Gentisin eingehend, theilte Angaben über seine Gewinnung mit und stellte in Folge genauer Analysen die Formel $C_{14}H_5O_5$ (alt) $= C_{14}H_{10}O_5$ (neu) auf. Ferner beschrieb er noch ein Binitro- und ein Trinitrogentisin. Eine sehr gründliche und sorgfältige Untersuchung des Gentisins wurde von Hlasiwetz und Habermann[4]) unternommen. Zuerst bestätigten sie die von Baumert ermittelte Formel $C_{14}H_{10}O_5$, wiesen dann durch Darstellung der Acetylverbindung die Existenz zweier Hydroxylgruppen nach und richteten vor Allem ihr Augenmerk auf die Spaltungsproducte dieser Substanz. Sie unterwarfen das Gentisin der Kalischmelze und zeigten mit aller Schärfe, daß dabei Phloroglucin und Hydrochinoncarbonsäure (Gentisinsäure) entstehen; bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf schmelzendes Gentisin erhielten sie Chlormethyl, weswegen sie auf die Anwesenheit einer Methylgruppe schlossen.

Diese letztere Beobachtung von Hlasiwetz und Habermann bewog v. Kostanecki[5]) zu der Annahme, es möchte dem Gentisin, falls es eine Methoxylgruppe enthielte, ein Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_5$ zu Grunde liegen, d. h. daß es zu den Oxyxanthonen gehören könne. Diese Auffassung erwies sich als durchaus richtig, und wir verdanken v. Kostanecki die vollständige Aufklärung über die Natur des Gentisins.

Gentiseïn, $C_{13}H_8O_5$. v. Kostanecki erhielt beim Entmethyliren des Gentisins — beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) — eine neue Verbindung, das Gentiseïn, welches im Gegensatz zum Gentisin in Alkohol sehr leicht löslich ist. Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in strohgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 315° und liefert, mit Natriumamalgam behandelt, eine blutrothe Färbung, während das Gentisin, in gleicher Weise behandelt, eine grüne Farbenreaction zeigt. Wesentlich unterscheidet es sich noch von jenem dadurch, daß es auf Thonerdebeize eine gelbe Färbung bewirkt, während das Gentisin gebeizte Baumwolle nicht anzufärben vermag.

Das Gentiseïn enthält eine freie Hydroxylgruppe mehr wie das Gentisin, denn man erhält beim Acetyliren daraus ein Triacetylderivat,

[1]) Tromsdorff, Ann. Chem. Pharm. 21, 134. — [2]) Leconte, ibid. 25, 200. — [3]) Baumert, ibid. 62, 106. — [4]) Hlasiwetz und Habermann, ibid. 175, 63; 180, 343. — [5]) v. Kostanecki, Monatsh. f. Chem. 12, 205.

wogegen jenes, nach Hlasiwetz und Habermann, nur ein Diacetylderivat liefert. Daß das Gentisin als Monomethyläther des Gentiseïns aufzufassen ist, konnte mit aller Sicherheit bewiesen werden [1] [2].

Bei der erschöpfenden Methylirung liefern Gentisin sowohl als Gentiseïn das gleiche Product, den Gentiseïndimethyläther (Gentisinmonomethyläther), $C_{13}H_5O_2(OH).(O.CH_3)_2$. Das Gentisin verhält sich hier gerade so wie das Euxanthon (und Quercetin), indem nicht alle drei Hydroxyle durch Methylgruppen ersetzt werden und ferner die Dimethylverbindungen in Alkohol schwer lösliche Kalisalze geben.

Bei der Monomethylirung des Gentiseïns wurde in der That eine Verbindung erhalten, die mit dem natürlichen Gentisin vollkommen identisch war.

Durch die Synthese des Gentiseïns [2] ist die Formel dieses Farbstoffes unzweideutig festgestellt worden, da er beim Destilliren von Hydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin und Essigsäureanhydrid gewonnen werden konnte:

OH OH OH O OH

\+ = + $2H_2O$

OH COOH OH CO

Hydrochinoncarbonsäure OH Phloroglucin OH Gentiseïn

Das Gentiseïn ist demnach ein 1,3,7-Trioxyxanthon. Auffallend bleibt, daß demselben beizenfärbende Eigenschaften zukommen, ohne daß zwei Hydroxyle in ortho-Stellung darin enthalten sind.

Was nun den Gentiseïn-Monomethyläther, das natürliche Gentisin, betrifft, so können ihm zwei Constitutionsformeln zugesprochen werden, „zwischen welchen sich heute mit Sicherheit noch nicht entscheiden läßt“:

O —O.CH₃ OH— CO HO I.

O —OH CH_3O— CO OH II.

Zur Gewinnung des Gentisins [3] wird die zunächst mehrere Tage lang mit Wasser digerirte Wurzel von Gentiana lutea mit Alkohol ausgezogen, aus dem alkoholischen Extract werden durch Waschen mit Wasser die Bitterstoffe und mit Aether Fett und Harz entfernt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es endlich rein in einer Ausbeute von 3 bis 4 g aus 10 kg Wurzel.

---

[1]) v. Kostanecki u. Schmidt, Monatsh. f. Chem. 12, 318. — [2]) v. Kostanecki und Tambor, ibid. 15, 1. — [3]) Baumert, l. c.

Es bildet lange, blaßgelbe, ſeidenglänzende Nadeln, die bis 250° ohne Zerſetzung erhitzt werden können und bei höherer Temperatur theilweiſe ſublimiren. Unlöslich in Waſſer, ſchwer in heißem Alkohol und in Aether, leicht löslich in Alkalien mit goldgelber Farbe.

Auf gebeizter Wolle werden mit Gentiſeïn folgende Ausfärbungen erhalten [1]):

Auf Thonerde: hellgelb (ſehr ſchwach); auf Chrom: grüngelb; auf Zinn: creamfarbig (ſehr ſchwach).

Disazobenzolgentiſin [2]), $C_{14}H_8O_5(C_6H_5N_2)_2$.

```
C6H5—N=N          N=N—C6H5
       |     O     |
      / \  /  \  /  \
     |   ||    ||    |—O.CH3
     |   ||    ||    |          (?)
      \ /  \  /  \  /
  OH        CO     |
                   OH
```

Wird wie die entſprechende Euxanthonverbindung dargeſtellt. Scharlachrothe, bei 251 bis 252° ſchmelzende Nadeln.

Acetyldisazobenzolgentiſin, $C_{14}H_6O_6(C_2H_3O)_2(C_6H_5N_2)_2$. Orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 218 bis 220°. Wird durch Kochen mit Alkalien zerſetzt.

Die Azobenzolderivate von Euxanthon und Gentiſin färben gebeizte und ungebeizte Wolle nicht an, das urſprüngliche Färbevermögen dieſer Xanthone ſcheint alſo durch die Anweſenheit der Azogruppe aufgehoben zu ſein.

Farbſtoff von Datisca cannabina.

Die Wurzeln, Blätter und dünnen Zweige von Datisca cannabina ſind früher im ſüdlichen Frankreich, im Orient und in Indien (Lahore) zum Gelbfärben der Seide benutzt worden. Die Pflanze, welche zu der kleinen Familie der Datisceen gehört (ſie wird auch in Mitteleuropa in Gärten als Zierpflanze gezogen), treibt 1 m hohe Stengel mit hellgrünen Blättern, welche aus fünf bis zehn Paaren ungleich lanzettförmigen, eingeſchnitten-geſägten Blättchen beſtehen.

Braconnot [3]) hat zuerſt im Jahre 1816 eine Abkochung der Datiscablätter unterſucht und darin einen kryſtalliſirbaren Beſtandtheil entdeckt, den er Datiscin nannte. Einer Elementaranalyſe konnte er ihn damals nicht unterwerfen, allein ſeine Angaben über die Eigenſchaften deſſelben ſind ſehr genau. Dieſe Unterſuchung gerieth aber bald in Vergeſſenheit, ſo daß während langer

[1]) A. G. Perkin, Journ. of the chem. soc. 73, 1028. — [2]) Derſelbe, ibid. 73, 666. — [3]) Braconnot, Ann. chim. phys. [2] III, p. 277.

Zeit in den meisten Lehrbüchern der Chemie Datiscetin mit Inulin und Dahlin verwechselt wurde. Erst im Jahre 1856 wurde von Stenhouse[1]) dieser Irrthum in einer ausführlichen Arbeit widerlegt, das Datiscin wurde von Neuem als ein besonderer Körper charakterisirt.

Stenhouse zeigte, daß das Datiscin zu den Glycosiden gehört, indem es durch verdünnte Säuren in einen Zucker und den eigentlichen Farbstoff, der von ihm Datiscetin genannt wurde, zerlegt wird.

Vor Kurzem haben Schunck und Marchlewski[2]) diese Verbindungen aufs Neue untersucht und besonders die Constitution derselben klarzulegen sich bemüht.

Datiscetin, $C_{15}H_{12}O_6$.

Dimethyl-Tetraoxyxanthon (?).

Das Datiscetin kommt in der Pflanze in Form seines Glycosides Datiscin vor und wird daraus gewonnen durch Kochen der wässerigen Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, es schlägt sich dann in Form feiner Nädelchen nieder. Nach dem Auswaschen wird es mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und bildet dann hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 237°. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, in Wasser ist es schwer löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe und prachtvoll blauer Fluorescenz aufgenommen.

In Alkalien ist es mit gelber Farbe löslich; aus Alkohol wird es durch Bleiacetat als tief gelb gefärbter Bleilack gefällt.

Stenhouse leitete aus seinen Analysen die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ ab; Schunck und Marchlewski geben der Formel $C_{15}H_{12}O_6$ den Vorzug, auch stimmt eine Moleculargewichtsbestimmung auf dieselbe. Aus der Analyse des Bleisalzes schlossen diese Forscher, daß im Datiscetin zwei freie Hydroxyle vorhanden seien.

Die Einwirkung von schmelzendem Kali auf diesen Farbstoff wurde schon von Stenhouse studirt, er glaubte dabei Benzoësäure oder Salicylsäure bekommen zu haben. Schunck und Marchlewski, von welchen dieser Versuch wiederholt wurde, konnten nur Salicylsäure als Endproduct dieser Reaction nachweisen; sie bestätigten ferner die Angaben von Stenhouse, daß bei der Einwirkung von starker Salpetersäure Pikrinsäure, mit verdünnter Salpetersäure aber eine Nitrosalicylsäure entsteht, die letztere ist die meta-Nitrosalicylsäure:

$$\begin{array}{c} NO_2 \\ \text{(Benzolring)} \\ \quad COOH \\ OH \end{array}$$

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 98, 167. — [2]) Schunck u. Marchlewski, Ann. d. Chem. 278, 261.

Daß im Datiscetin Methoxyl vorhanden ist, wurde von Schunck und Marchlewski qualitativ durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure nachgewiesen, ein quantitativer Versuch wurde nicht ausgeführt. Aus dem Reactionsproduct der Jodwasserstoffsäure auf den Farbstoff wurde ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 260° erhalten; die Analyse desselben stimmte auf ein Tetraoxyxanthon, in Alkalien war er mit gelber Farbe löslich. Für dieses Xanthon wurde die Formel:

O OH
OH
(?)
OH
CO OH

angenommen, dem Datiscetin, das sich davon ableitet, entspricht dann die Formel:

O $O.CH_3$
$O.CH_3$
OH
CO OH

Dimethyl-Tetraoxyxanthon

indem angenommen wird, daß bei der Kalischmelze der hydroxylirte Kern ganz zerstört wird, der übrig bleibende Rest aber Salicylsäure bildet.

Wenn auch im Datiscetin wahrscheinlich ein Xanthonderivat vorliegt, so muß doch betont werden, daß das von Schunck und Marchlewski herbeigebrachte experimentelle Material noch nicht genügt, um die von ihnen aufgestellte Constitutionsformel mit einiger Sicherheit zu beweisen.

Glycosid des Datiscetins. Datiscin, $C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$.

Zur Darstellung des Glycosides geht man nach Stenhouse am besten von den getrockneten Datiscawurzeln aus. Diese werden zerkleinert und mit verdünntem Alkohol oder mit Holzgeist extrahirt; nach dem Concentriren des Alkohols bleibt eine harzige dunkle Masse zurück. Kochendes Wasser entzieht ihr das Datiscin, beim Verdunsten des Lösungsmittels fällt es halb krystallisirt und mehr oder weniger stark gefärbt aus. Zur vollständigen Reinigung wird es nach der bewährten Methode mit kleinen Mengen Bleiacetat in wässeriger Lösung behandelt; das Filtrat von dem gebildeten gelben Niederschlag wird concentrirt und scheidet nun reineres Datiscin ab. Dies Verfahren wird etwa zweimal noch wiederholt, bis das Glycosid fast farblos geworden ist.

Es bildet dann seideartige, zu Gruppen vereinigte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei ca. 190° liegt; aus Wasser krystallisirt es in glänzenden Blättchen.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Aether. Von Alkalien, Ammoniak und alkalischen Erden

wird es mit tief gelber Farbe gelöst und durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt; Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt es in Datiscetin und Rhamnose.

Stenhouse wurde durch die Ergebnisse seiner Verbrennungen zu der Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ geführt, es stimmte diese mit seiner Annahme überein, bei der Spaltung mit Säuren entstünde neben Datiscetin Glucose.

Schunck und Marchlewski aber zeigten, daß der Zucker nicht Glycose, sondern Rhamnose ist. Ihre Analysen führten sie zu der Erkenntniß, daß in lufttrockenem Datiscin 2 Mol. Krystallwasser enthalten sind und daß ihm in diesem Zustande die Formel $C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$ zukommt, indem der Rhamnoserest in den „Rhamnoiden" sehr wahrscheinlich $C_6H_{12}O_5$ ist.

Bei vorsichtigem Trocknen bei 130° verliert das Datiscin 1 Mol. Krystallwasser. Mit Hefe vergährt das Datiscin nicht.

Was nun den Datiscinzucker betrifft, so wurde dieser schon von Stenhouse in Form einer honigartigen, halbkrystallinischen Masse erhalten; Schunck und Marchlewski stellten denselben rein dar; ihre Untersuchungen lassen keine Zweifel übrig, daß hier Rhamnose oder Isodulcit vorliegt, die gleiche Zuckerart, welche auch aus dem Quercitrin und dem Xanthorhamnin abgeschieden wird und welche bei jenen Verbindungen eingehender beschrieben werden soll.

II. Gruppe des Flavons.

Weit mehr Farbstoffe als vom Xanthon leiten sich vom β-Phenyl-Pheno-γ-Pyron, vom Flavon, ab. Die Formel des Flavons ist von v. Kostanecki[1]) zuerst rein hypothetisch, bei Gelegenheit der Discussion der Chrysinconstitution, construirt worden. Nachdem es nun aber diesem Forscher in Gemeinschaft mit seinen Schülern gelungen ist, diese Stammsubstanz auf synthetischem Wege darzustellen, ist für die Betrachtungen über die Constitution der Flavonabkömmlinge auch eine sichere experimentelle Grundlage gewonnen worden. Das Flavon hat die Formel:

O, C—(1′ 2′ 3′ 4′ 5′ 6′), β, α, C—H, CO, 1 2 3 4

und die Farbstoffe entstehen, wenn in diese eminent chromophore Gruppirung auxochrome Hydroxylgruppen eintreten. Das besondere, eigentliche Chromophor ist die Combination:

[1]) v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2901; v. Kostanecki und Tambor, ibid. 28, 2302.

$C—C_6H_5$

CH

C

‖

O

Ein specieller Fall eines **Oxyflavons**, bei welchem sich eine Hydroxylgruppe im **Pyronkern** befindet, ist von v. **Kostanecki** „**Flavonol**" genannt worden:

O

$C—$ (2′ 3′ 1′ 4′ 6′ 5′) 3 4 2 1′ β α

$C—OH$

CO

Flavonol

Derivate des **Flavons** sind: **Chrysin**, **Apigenin** und **Luteolin** (**Vitexin** ?), Derivate des **Flavonols**: das **Quercetin**, **Rhamnetin**, **Rhamnazin**, **Isorhamnetin**, **Fisetin**, **Myricetin**, **Kämpferid** und **Morin**.

Zur Ermittelung der Constitution der Flavonfarbstoffe dient in erster Linie die schon von **Piccard** beim **Chrysin** angewandte Methode, die auf der Aufspaltung des **Pyronringes** beim Behandeln mit Alkalien beruht [1]). Es können hier zwei Reactionen neben einander hergehen, indem die Gruppirung $CH = C—C_6H_5$ in verschiedener Weise angegriffen wird:

O $C—C_6H_5$ $C\ H$ CO und O $C—C_6H_5$ $C\text{-}H$ CO

wie dies bei den einzelnen Beispielen eingehend erörtert werden soll; aus den Spaltungsproducten können dann die Schlüsse auf die Zusammensetzung des Flavonkörpers gezogen werden.

Was nun die **Stellung der Hydroxyle zu einander** betrifft, so hat sich auch hier die von v. **Kostanecki** und **Dreher** für die Oxyxanthone aufgestellte Regel, welche auf einer schon von **Herzig** gemachten Beobachtung beruht, als äußerst werthvoll erwiesen. In solchen Flavonabkömmlingen nämlich, die ein Hydroxyl in der Stellung (*) besitzen, d. h. in der Orthostellung

[1]) Die Einführung der „**Kalischmelze**" für diese Constitutionsbestimmungen verdankt man übrigens hauptsächlich **Hlasiwetz** und seinen Schülern, **Piccard** hat dagegen gezeigt, daß man bei Anwendung von verdünnten Alkalien (wässeriger oder alkoholischer Lösungen) bei niederer Temperatur oft die Spaltungsproducte leichter und in unversehrterem Zustande fassen kann.

O

C—C_6H_5

C.H

CO

OH (*)

zum Carbonyl, wird dieses beim Behandeln mit Jodalkyl und Alkali nicht alkylirt, das freie Hydroxyl läßt sich nachweisen durch den Umstand, daß derartige Flavonfarbstoffe nach dem Alkyliren in alkoholischer Lösung mit Alkalien gelbe, in Alkalien schwer lösliche, durch Wasser leicht zersetzliche Salze liefern, und weiter, daß das freie Hydroxyl sich acetyliren läßt, wobei weiße Monoacetylalkyläther entstehen.

Aus den umfassenden, meisterhaften Arbeiten A. G. Perkin's und seiner Schüler über die natürlichen Farbstoffe haben sich für die Beurtheilung der Flavone einige weitere allgemeine Gesichtspunkte ergeben.

Erstens liefern die Farbstoffe dieser Reihe, wenn man sie in kochender Eisessiglösung mit Schwefelsäure oder den Halogenwasserstoffsäuren zusammenbringt, interessante, stark gelb gefärbte, additionelle Verbindungen, in welchen auf 1 Mol. Flavonderivat 1 Mol. Säure kommt. Diese Verbindungen sind in erster Linie werthvoll für die Analyse, bezw. Moleculargewichtsbestimmung geworden, denn bei Gegenwart von Wasser zersetzen sie sich quantitativ in den Farbstoff und die Säure.

Es sind von allen in der Natur vorkommenden gelben, beizenziehenden Farbstoffen nur die Flavonabkömmlinge, welche solche Säurederivate geben, die Xanthon- und Ketonfarbstoffe liefern sie nicht (von anderen Farbstoffen hat A. G. Perkin noch vom Hämateïn und Brasileïn solche Säureverbindungen dargestellt). Diese Reaction giebt also ein Mittel an die Hand, die Flavonfarbstoffe von allen anderen natürlichen gelben Farbstoffen zu unterscheiden. Die verschiedenen Säureverbindungen verhalten sich nicht alle gleich; während z. B. die mit 1 Mol. Krystallwasser gebildeten Luteolinsalze, das Hydrochlorid und das Hydrobromid, sehr beständig sind und bei der Temperatur des siedenden Anilins noch nicht zersetzt werden, werden die meisten anderen schon bei 100° in Farbstoff und Säure gespalten.

Von den Sulfaten ist dasjenige des Morins besonders erwähnenswerth, weil es 1 Mol. Wasser weniger enthält, als erwartet werden sollte, d. h. es besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_6 . H_2SO_4$ (Anhydromorinsulfat) statt $C_{15}H_{10}O_7 . H_2SO_4$.

Einzig und allein das Chrysin und das mit ihm nahe verwandte Apigenin (Oxychrysin) geben keine derartigen Säurederivate.

Was die Substitutionsderivate der Flavone betrifft, so scheinen diese im Allgemeinen nicht mehr mit den Säuren zu reagiren, Quercetintetramethyläther giebt nur noch schwierig ein Sulfat, Dibromquercetin und Tetrabrommorin dagegen liefern überhaupt keine Säureverbindungen mehr.

Uebrigens ist es bedeutungsvoll, daß auch die Quercetin Methyläther,

Rhamnetin, Rhamnazin u. s. w. sich nur noch mit Schwefelsäure, nicht mehr mit den Halogenwasserstoffsäuren verbinden, Isorhamnetin vereinigt sich auch mit Schwefelsäure nur sehr schwierig.

Was nun die Constitution dieser Säurederivate betrifft, so ist daran zu erinnern, daß schon v. Baeyer[1]) ein Sulfat des Fluoresceïns dargestellt hat:

$$C_{20}H_{12}O_5 + H_2SO_4 = C_{20}H_{12}O_5 . SO_3 + H_2O$$

und E. Fischer[2]) ein Hydrochlorid des Orcinphtaleïns, $C_{22}H_{16}O_5 . HCl$.

Nietzki und Schröter[3]) haben von dem farblosen Fluoresceïn-Diäthyläther eine in stark gelben Nadeln krystallisirende Salzsäureverbindung erhalten; während sie dem Fluoresceïnäther die Lactonformel I geben, leiten sie das HCl-Salz von der „chinoïden" Form II ab:

O, C_2H_5O—, —OC_2H_5, C——O, CO
I

O, Cl, $C_2H_5 . O$, —$O . C_2H_5$, C, —COOH
II

So könnte man nun nach A. G. Perkin die Säureverbindungen der Flavone von zwei Formeln ableiten, entweder von einer in freiem Zustande nicht existirenden chinoïden Form, oder von der gewöhnlichen Flavonform, in letzterem Falle hätte man es z. B. mit einer Addition des Halogenwasserstoffs an die Pyrondoppelbindung zu thun:

O, OH, Cl, C—C_6H_3<OH OH, C—OH, C, OH

I. Fisetin-Hydrochlorid (chinoïde Form).

O, OH—, C<C_6H_3<OH OH / H, C<OH Cl, CO

II. Fisetin-Hydrochlorid.

Welcher der beiden Auffassungen der Vorzug zu gewähren ist, läßt sich mit Bestimmtheit noch nicht sagen. Für die erste spricht der Umstand, daß diese Säureverbindungen viel mehr gelb gefärbt sind, als die Farbstoffe selbst, ferner daß die Bromsubstitutionsderivate dieselben nicht geben, denn Dibromquercetin hat sehr wahrscheinlich, da es sich leicht in Quercetin zurückreduciren läßt, die Ketoformel (des Phloroglucinkernes):

[1]) v. Baeyer, Ann. Chem. 183, 1. — [2]) E. Fischer, ibid. 183, 63. — [3]) Nietzki und Schröter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 50.

$$\begin{array}{c} \text{BrH} \\ | \\ \text{O}= \quad \text{(Ring)} \quad \text{O} \quad C-C_6H_3<\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \\ \text{BrH}- \quad \text{(Ring)} \quad \|C-OH \\ \| \quad CO \\ \text{O} \end{array}$$

und diese kann sich nicht mehr mit Säuren weiter verändern.

Für die zweite Auffassung (Addition des Halogenwasserstoffs an die Pyrondoppelbindung) kann geltend gemacht werden, daß sich die Quercetinmethyläther, also Rhamnetin z. B., nicht mehr mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure verbinden, und daß die Säurederivate des Luteolins, welches kein Hydroxyl im Pyronkern besitzt, weitaus die beständigsten sind (beständiger als die Quercetinsalze), hier würde eine Addition sich auch am leichtesten vollziehen.

Luteolin: $OH-C_6H_2(OH)<\begin{array}{l}O-C-C_6H_3(OH)_2\\CO-C-H\end{array}$

Quercetin: $OH-C_6H_2(OH)<\begin{array}{l}O-C-C_6H_3(OH)-OH\\CO-C-OH\end{array}$

Rhamnetin: $OH-C_6H_2(OH)<\begin{array}{l}O-C-C_6H_3(OH)-OH\\CO-C-O.CH_3\end{array}$

Zweitens verbinden sich eine Anzahl Flavon- und Xanthonabkömmlinge mit 2 Mol. Diazobenzol zu Disazoverbindungen, die Kuppelung geschieht in schwach alkalischer Lösung.

Von Flavonen sind erhalten worden:

Disazobenzol-Chrysin,
" -Apigenin,
" -Morin;

von Xanthonen:

Disazobenzol-Euxanthon,
" -Gentisin.

Die ersteren sind wirkliche Azofarbstoffe, sie färben gebeizte und ungebeizte Wolle, die letzteren aber besitzen keine färbenden Eigenschaften (man vergleiche auch Maclurin).

Drittens ist noch hervorzuheben, daß einige Farbstoffe der Quercitronreihe im Stande sind, in alkoholischer Lösung Kalium- und Natriumacetat zu zersetzen und gelbe Salze zu bilden, in welchen 1 Mol. K oder Na auf 1 Mol. Farbstoff kommt.

Es sind dies das: Quercetin, Myricetin, Morin und Fisetin.

Die Substanzen dieser Reihe sind meistens kräftige Beizenfarbstoffe, d. h. sie verbinden sich mit Metalloxyden zu gefärbten unlöslichen Salzen (Lacken) und ziehen sowohl auf gebeizte Wolle (Seide) als auch auf Baumwolle. Sie verdanken diese Fähigkeit der Anwesenheit zweier orthoständigen Hydroxylgruppen, wie sie sich im Alizarin z. B. finden. Indessen scheint aber die allgemeine Regel, daß nur Verbindungen, welche dieser Anforderung entsprechen, wirkliche Farbstoffe sind, nicht mehr ganz gültig zu sein, denn es giebt jedenfalls einen starken, technisch wichtigen Farbstoff dieser Reihe, der orthoständige Hydroxyle nicht besitzt, nämlich das Morin. Dazu kommen noch Chrysin und Apigenin, und von den Xanthonen Gentisin bezw. Gentiseïn. Diese Körper, denen allerdings nur theoretische Bedeutung zukommt, haben gleichfalls keinen Brenzcatechinrest im Molecül, sie sind aber auch, im Gegensatz zum Morin, nur als schwache Farbstoffe zu betrachten[1]).

A. G. Perkin hat mit denselben Färbeversuche auf gebeizter Wolle ausgeführt und nachgewiesen, daß sie in dieser Hinsicht als schwache Beizenfarbstoffe angesehen werden dürfen. Was nun ihr Verhalten gegenüber gebeizter Baumwolle betrifft, so ist hier Genaues nur vom Chrysin bekannt, dieses Dioxyflavon färbt nun aber gebeizte Baumwolle so wenig an, daß man es nicht mehr als einen Baumwollfarbstoff bezeichnen kann (es färbt bedeutend schwächer als das Maclurin). Diesen Thatsachen gegenüber ist es sehr merkwürdig, daß das Morin ein solch kräftiger Baumwollfarbstoff ist, und es ist dieses wohl kaum durch den Mehrgehalt von einigen Hydroxylen genügend zu erklären.

Zum Schlusse sei noch hervorgehoben, daß das Quercetin wohl der in der Natur verbreitetste Farbstoff ist, da es schon in sehr vielen verschiedenen Pflanzen aufgefunden worden ist. Interessant ist, daß es sich in mannigfaltiger Weise mit Zuckerarten zu Glycosiden verbindet, mit Rhamnose, Glycose (in verschiedenen Verhältnissen) und Galactose.

Der Uebersicht halber seien hier noch die Constitutionsformeln der Flavonfarbstoffe, soweit sie genügend bekannt sind, zusammengestellt.

OH, O, C—, OH, —OH, C—OH, CO, OH

Quercetin

OH, O, C—, OH, —OH, $C.O—CH_3$, CO, OH

Rhamnetin

[1]) So ist auch das Isorhamnetin nur ein schwacher Farbstoff, weil eine der beiden —OH-Gruppen des Protocatechusäurerestes alkylirt ist = $—O.CH_3$.

Isorhamnetin

Rhamnazin

Myrkcetin

Fisetin

Morin (?)

Luteolin

Chrysin

Apigenin

Kämpferid

Quercitron.

Quercitron ist die Rinde einer Eiche, Quercus tinctoria, seltener der Quercus digitata oder Quercus trifida. Diese Eiche, die eine Höhe von 25 bis 30 m erreicht, ist in Nordamerika heimisch, in den Wäldern von Pennsylvanien, Georgia und Carolina, früher wurde sie auch in Europa, in Frankreich, Bayern u. s. w. cultivirt. Der Farbstoff befindet sich in der Rinde, es wird diese deshalb zunächst durch Abhobeln von der Borke, dann von Splint und Kernholz befreit und schließlich gemahlen.

Meist kommen jetzt Extracte von 10 bis 20° Bé. in den Handel; es setzen dieselben aber sehr bald viel Pilze an, ferner scheidet sich Quercitrin und etwas Quercetin aus.

Uebrigens wurde schon früh, von Leeshing[1]), vorgeschlagen, das Quercitrin sogleich zu spalten und wurde zu diesem Zwecke die geraspelte Rinde mit verdünnter Schwefelsäure von etwa 2 Proc. gekocht, da 85 Thle. Quercetin so viel Färbevermögen besitzen wie 250 Thle. Quercitronrinde. Solche Präparate wurden schon lange in den Mülhauser Färbereien unter der Bezeichnung „Quercetin industrielle“ verwendet.

Unter dem Namen Flavin kommt seit geraumer Zeit (zuerst aus Amerika) ein Präparat in den Handel in Form eines feinen, leichten Pulvers von olivengelber bis dunkelbrauner Farbe, das 16 mal so stark färbt, wie das gleiche Gewicht Quercitron. Es stellt fast reines Quercetin mit nur wenig Quercitrin dar und wird nach den Untersuchungen von B. H. Soxhlet so gewonnen, daß die Rinde zunächst mit verdünnter Sodalösung extrahirt und die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und noch etwas gekocht wird.

Das Quercetin ist übrigens in noch vielen anderen Pflanzen aufgefunden worden; so von Rochleder und Hlasiwetz in den Blüthenknospen von Capparis spinosa (Kapern) und von Stein in den Blüthenknospen von Sophora japonica. Nach Hlasiwetz ist das von Weiß, Kummel und Bornträger aus den Blättern von Ruta graveolens dargestellte Rutin mit Quercetin identisch (was nicht ganz richtig ist, siehe Sophora japonica oder chinesische Gelbbeeren). Ferner ist das Quercetin nachgewiesen worden von Rochleder[2]) in den Blumen und Früchten der Roßkastanien, von Schunck[3]) in den Blättern und Stengeln von Polygonum fagopyrum (Buchweizen), weiter findet es sich nach Zwenger und Dronke[4]) wahrscheinlich auch in den Blüthen von Robinia pseudacacia und Carvus mascula.

Aus verschiedenen Gerbstoffen ist ebenfalls Quercetin isolirt worden, von Hesse aus der Quebrachorinde, von A. G. Perkin[5]) aus Cap-Sumach (aus

---

[1]) Leeshing, Dingler's polyt. Journ. 139, 131. — [2]) Rochleder, Ann. Chem. Pharm. 112, 113. — [3]) Schunk, Chemical Gazette, Nr. 399, S. 20. — [4]) Zwenger u. Dronke, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, S. 257. — [5]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 71, 1131.

einem bisher unbekannten Glycosid: Osyritrin, einer Glucoseverbindung), ebenso aus Gambiercatechu und Acaciacatechu.

A. G. Perkin und Hummel[1]) konnten ferner auch in den Blüthen von Cheiranthus Cheiri (Goldlack) (neben Isorhamnetin), sowie von Crathaegus Oxyacantha (Schwarzdorn) und in den Zwiebelschalen Quercetin auffinden. (Vergl. das Vorkommen von Quercetin in verschiedenen Pflanzen und die Glycoside desselben, S. 45, 46 u. folgende.)

Farbstoffe der Quercitronrinde.

Quercitrin und Quercetin.

Chevreul gelang es, aus der Quercitronrinde, deren Einführung in die Färberei man Bancroft zu verdanken hat (1775), durch Auskochen mit Wasser eine krystallinische Substanz auszuscheiden, welche von ihm Quercitrin genannt wurde. Bolley[2]), der nach Chevreul die Untersuchung dieser Substanz wieder aufnahm, erhielt sie durch Extraction der Rinde mit Alkohol und beschreibt sie unter dem Namen Quercitrinsäure. Die Natur des Quercitrins wurde zuerst von Rigaud[3]) erkannt. Beim Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure bekam er einen stärker gelb gefärbten, in Wasser viel weniger löslichen Körper, das Quercetin und daneben einen Zucker. Wie eine große Zahl dieser Pflanzenfarbstoffe kommt also auch derjenige der Quercitronrinde als Glycosid vor; zunächst möge hier die zuckerfreie Substanz, das Quercetin, als die eigentlich färbende Verbindung behandelt werden.

Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$.

1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavonol.

Das Quercetin wird aus reinem Quercitrin durch mehrstündiges Kochen der wässerigen Lösung mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure dargestellt; es scheidet sich dann als citronengelbes, krystallinisches Pulver ab. In kaltem Wasser fast gar nicht, ist es in heißem etwas löslich, leicht in kochendem Alkohol (in 18,2 Thln. siedendem, in 229,2 Thln. kaltem Alkohol) und in Eisessig, schwerer löslich in Aether.

Bei 120° wird es wasserfrei; bei raschem Erhitzen schmilzt es nahe über 250° unter geringer Zersetzung, bei höherer Temperatur sublimirt es theilweise.

In Ammoniak und wässerigen Alkalien löst es sich leicht mit goldgelber Farbe, die ammoniakalische Lösung wird an der Luft dunkel. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, beim Erwärmen dunkelroth; Bleiacetat erzeugt eine ziegelrothe Fällung. Gold- und Silber-, sowie Fehling'sche Lösung werden in der Hitze leicht reducirt. Läßt man eine ammoniakalische Lösung längere Zeit an der Luft stehen, oder erhitzt man eine solche während 12 Stunden auf 145 bis 150°, so bildet sich eine braune, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Salzsäure und Ammoniak

---

[1]) A. G. Perkin und Hummel, Journ. chem. soc. 69, 1295; 74, 278. — [2]) Bolley, Ann. Chem. Pharm. 37, 101; 115, 57. — [3]) Rigaud, ibid. 90, 283.

lösliche Masse von unbekannter Zusammensetzung, welche „Quercetinamid" genannt wurde [1]).

Auf gebeizter Wolle erzeugt reines Quercetin folgende Färbungen:

Auf Thonerdebeize	braungelbes Orange,
„ Chrombeize	Rothbraun,
„ Zinnbeize	glänzendes Orange,
„ Eisenbeize	Grünschwarz.

Mit der Untersuchung und besonders mit der Analyse dieses Farbstoffes haben sich schon in früherer Zeit mehrere Forscher [2]) beschäftigt und es haben diese mannigfaltigen Arbeiten zu einer großen Zahl verschiedener Formeln geführt. Eine Durchsicht dieser analytischen Ergebnisse wurde später von Liebermann und Hamburger [3]) unternommen; auf Grund ihrer eigenen, mit sorgfältig bei 130° getrocknetem Quercetin und Quercitrin ausgeführten Analysen stellten sie folgende Molecularformeln auf:

Quercetin $= C_{24}H_{16}O_{11}$, Quercitrin $= C_{36}H_{38}O_{20}$,

und nahmen an, daß die Spaltung des Glycosides nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{36}H_{38}O_{20}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Zucker}}{2\,C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Quercetin}}{C_{24}H_{16}O_{11}}$$

erfolge.

Diese Analyse stimmt mit den meisten der vorhandenen, namentlich mit den von Rigaud, Hlasiwetz, Zwenger und Dronke so ziemlich überein mit einer mittleren Abweichung von $\pm\,^1/_2$ Proc. C und H. Zur weiteren Controle der Quercetinformel wurden nun von Liebermann und Hamburger die Acetyl- und Bromderivate des Farbstoffes untersucht. Sie kamen zu dem Schlusse, daß das Quercetin zwei Hydroxyle enthalten müsse, da sie beim Acetyliren desselben eine Diacetylverbindung erhalten zu haben glaubten, ebenso wie auch ein Dibrom-diacetyl- und ein Tetrabrom-diacetyl-quercetin.

Herzig hat sodann in einer Reihe von Arbeiten die Zusammensetzung und Eigenschaften des Quercitrins und des Quercetins einem eingehenden Studium unterworfen, er zeigte zunächst [4]), daß Liebermann und Hamburger sich in der Annahme von bloß zwei Hydroxylen getäuscht hatten, denn beim erschöpfenden Methyliren und Acetyliren entstehen, wie Herzig anfänglich meinte, ein Hexamethyl und ein Hexaäthylquercetin. Acetylirt man dagegen das Quercetin, so wurde scheinbar eine Octoacetylverbindung erhalten. Aber auch die Alkylderivate nehmen noch zwei Acetylgruppen auf unter Bildung weißer

---

[1]) Schützenberger und Paraf, Zeitschr. f. Chem. 1862, S. 41. — [2]) Rigaud, l. c.; Chevreul, Journ. chim. méd. 6, 158; Brandt, Arch. Pharm. 21, 52; Zwenger und Dronke, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, S. 257; Stein, Journ. f. prakt. Chem. 85, 351; 88, 280; Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 96, 123; 112, 96; 127, 263; Hlasiwetz und Pfaundler, Journ. f. prakt. Chem. 94, 65; Jahresber. f. Chem. 1864, S. 560; Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1875, S. 233. — [3]) Liebermann und Hamburger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1178. — [4]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 5, 72.

Diacetylhexaalkylderivate, die sich leicht verseifen lassen, so daß Herzig zu der Ansicht kommt, es seien im Quercetin sechs Hydroxyle enthalten, überdies würden noch zwei Acetylgruppen mehr aufgenommen, ohne daß ihnen Hydroxyle entsprächen. Ferner wurde die Abwesenheit von Methoxylgruppen sowohl als von Carboxylgruppen nachgewiesen, und schließlich konnte die von Liebermann und Hamburger aufgestellte Formel $C_{24}H_{16}O_{11}$ zunächst bestätigt werden. Liebermann[1]) mußte nach einer Revision seiner mit Hamburger unternommenen Arbeit die (vermeintliche) Richtigkeit der Angaben Herzig's anerkennen und veröffentlichte gleichzeitig eine genaue Methode zur Bestimmung der Anzahl der Acetylgruppen im Acetylquercetin. Allein in der Folge kam Herzig zu der Einsicht, daß die oben erwähnte Quercetinformel nicht könne aufrecht erhalten werden.

Schon die bei der Untersuchung der Bromabkömmlinge des Quercitrins gemachten Erfahrungen[2]) (s. diese) ließen ihn an ihrer Richtigkeit zweifeln, und noch mehr war dies der Fall bei der Fortsetzung der Versuche, welche zur Ermittelung der Moleculargröße des Farbstoffes unternommen wurden. Zunächst wurde eine genaue quantitative Bestimmung der Acetyl- und Methoxylgruppen in dem schon erwähnten Acetylmethylquercetin und Acetyläthylquercetin ausgeführt, indem die Anzahl der Acetylreste nach der Methode von Liebermann (Kochen mit Schwefelsäure) und die der Methoxyl- und Aethoxylgruppen nach Zeisel (Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, der Herzig noch 6 bis 8 Volumprocente Essigsäureanhydrid zusetzt) ermittelt wurde[3]). Es ergab sich, daß auf 1 Acetyl = 4 Alkylreste kommen, wonach als einfachste Moleculargröße für das Quercetin die Zahl 290 bis 294 berechnet wurde. Sie kommt am nächsten dem alten, schon von Loewe aufgestellten Moleculargewichte 304, welchem die Formel $C_{15}H_{12}O_7$ entspricht. Zunächst aber wurde diese Zahl von Herzig verdoppelt und gleich 608 gesetzt, indem er dazu bewogen wurde durch das Verhalten einer Hydroxylgruppe, die sich im Quercetin wohl acetyliren, nicht aber alkyliren läßt, so daß er zu der Annahme gelangte, es seien im Molecül desselben zwei Chinonsauerstoffe vorhanden, in Uebereinstimmung mit dem beim Chinon und seinen Derivaten bekannten Uebergang zu Hydrochinonderivaten beim Acetyliren[4]).

Unterdessen aber hatten die beim Euxanthon gemachten Erfahrungen gelehrt, daß eine Hydroxylgruppe unter gewissen Verhältnissen sich der Alkylirung entzieht, und das Gleiche ist nun auch beim Quercetin der Fall, so daß beim Kochen des Alkylquercetins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die frei gebliebene OH-Gruppe acetylirt wird und mithin in den Acetylalkylquercetinen nur eine Acetylgruppe vorhanden ist.

Die Moleculargröße des Quercetins wäre somit 302, was der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ entspricht.

Darauf stimmen auch die Moleculargewichtsbestimmungen, ausgeführt nach Beckmann's Methode mit Quercetin und Acetylalkylquercetin, nach

[1]) Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1680. — [2]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 6, 863. — [3]) Derselbe, ibid. 9, 537. — [4]) Derselbe, ibid. 12, 172.

welchen die Formeln: Quercetin = $C_{15}H_{10}O_7$ und Acetyltetramethylquercetin = $C_{15}H_5O_2(OC_2H_5)_4(O.CO.CH_3)$ als sicher bewiesen gelten können.

Diese Schlüsse wurden ferner noch bestätigt durch die Resultate der Arbeiten von Perkin und Pate [1]) über die Säurederivate des Quercetins. Quercetin, sowie auch noch einige andere natürliche Farbstoffe, geben mit Schwefelsäure sowohl wie mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure gut krystallisirende Verbindungen, die sich für genaue Analysen vorzüglich eignen.

So erhält man beim Versetzen einer heißgesättigten Lösung von Quercetin in Eisessig mit einigen Tropfen Schwefelsäure nach dem Erkalten feine Nadeln, deren Analyse genau auf die Formel $C_{15}H_{10}O_7 . H_2SO_4$ stimmt. Beim Behandeln mit Wasser wird die Verbindung quantitativ in Quercetin und Schwefelsäure zerlegt; dieselbe Zersetzung erleidet sie theilweise beim Stehen an feuchter Luft.

Quercetinhydrobromid wird erhalten durch Zufügen von rauchender Bromwasserstoffsäure zu einer kochenden, eisessigsauren Lösung von Quercetin. Orangegelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_7 . HBr$, leicht durch Wasser zersetzbar.

Auf dieselbe Weise wurde das Hydrochlorid und Hydrojodid dargestellt.

Zur Beurtheilung der Constitution des Quercetins waren vornehmlich die Spaltungsproducte desselben in Betracht zu ziehen, und es sind diese schon von Hlasiwetz und Pfaundler einem sehr genauen Studium unterworfen worden. Sie erhielten bei der Behandlung des Farbstoffes mit Alkalien verschiedene Verbindungen, je nachdem Concentration der Lauge, Temperatur und Dauer des Versuches verschieden waren. Beim Abdampfen einer Mischung von 1 Thl. Quercetin, 3 Thln. KOH und 1 Thl. H_2O in einer Silberschale, bis eine Probe mit Wasser zerrieben eine Lösung giebt, welche an der Luft eine rothe Farbe annimmt, wurden drei Körper erhalten: 1. Phloroglucin, 2. Quercetinsäure, 3. Paradatiscetin. Das letztere fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung aus, im Filtrat wurde die Quercetinsäure vom Phloroglucin durch das Bleisalz getrennt. Ueberschreitet man bei der Einwirkung des Kaliumhydroxydes auf Quercetin den oben angegebenen Punkt, so wird zunächst eine weitere Verbindung gebildet, 4. die Quercimerinsäure, und wenn man schließlich die Kalischmelze so lange fortsetzt, bis die wässerige Lösung an der Luft sich nicht mehr roth färbt, so erhält man aus Quercetinsäure sowohl wie aus Quercimerinsäure, wie überhaupt auch aus dem Quercetin 5. Protocatechusäure. Als Endproducte der Spaltung sind demnach Phloroglucin und Protocatechusäure anzusehen. Die übrigen drei Verbindungen: Paradatiscetin, Quercetinsäure und Quercimerinsäure werden von Hlasiwetz und Pfaundler genau beschrieben. Es sind mehr oder weniger starke Säuren, die in heißem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

Das Paradatiscetin schien diesen Chemikern identisch zu sein mit der

---

[1]) A. G. Perkin und Pate, Journ. chem. soc. 1895, S. 647.

von Stenhouse aus der Datisca cannabina isolirten Substanz, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_6$, durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung intensiv violett gefärbt.

Quercetinsäure ist eine schwache Säure von der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ (also Paradatiscetin + O), Eisenchlorid färbt dunkelblau, die alkalische Lösung nimmt an der Luft eine prachtvolle Purpurfarbe an.

Die Quercimerinsäure ist im Allgemeinen der Quercetinsäure sehr ähnlich, nur in Wasser leichter löslich, durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt, es entspricht ihr die Formel $C_9H_6O_5 + H_2O$.

Es ist bemerkenswerth, daß es Herzig [1]), der die Spaltung des Quercetins durch Alkalien später wieder studirte, nicht gelungen ist, jene Zwischenproducte zu erhalten, sondern er bekam immer nur die Endproducte, Phloroglucin und Protocatechusäure, so daß wir über die Natur jener von Hlasiwetz und Pfaundler entdeckten Körper noch im Unklaren sind. Phloroglucin und Protocatechusäure entstehen übrigens auch beim Kochen von Quercetin mit alkoholischer Kalilauge [2]).

Die bei der Untersuchung des Euxanthons gewonnenen Ergebnisse machten es sehr wahrscheinlich, ebenso wie auch das Studium des Fisetins (siehe dieses), daß das Quercetin (und seine Verwandten, das Fisetin, Rhamnetin u. s. w.) mit den Xanthonen in einem nahen Zusammenhange stehe.

„Bei der Construction einer halbwegs plausiblen Formel der Quercetinderivate mit einer Kohlenstoffbindung, welche bei der Zersetzung mit Kali sich lösen soll, kommt man immer wieder auf Gebilde, welche den Xanthonderivaten sehr ähnlich sind" (Herzig). Eine nicht zu unterschätzende Verschiedenheit zwischen Euxanthon und Quercetin besteht allerdings darin, daß ersteres durch Kali nur sehr schwer, letzteres aber sehr leicht gespalten wird, der eine Phenylrest muß also im Quercetin bedeutend loser mit dem Pyron verbunden sein, als dies im Euxanthon der Fall ist.

Auf einen engen Zusammenhang zwischen diesen beiden Farbstoffgruppen hat auch schon v. Kostanecki hingewiesen bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Gentisin, besonders auf das beiden gemeinsame charakteristische Verhalten, beim Besitze von n-Hydroxylgruppen nur n—1-Alkylgruppen aufzunehmen, indem eine in der Orthostellung zum Carbonyl befindliche OH-Gruppe nicht alkylirt wird (Regel von v. Kostanecki und Dreher).

Ausschlaggebend waren aber die Arbeiten von v. Kostanecki und Tambor über das Chrysin (siehe dieses). Hier lag unzweifelhaft ein Xanthonderivat vor, das sich mit Kalilauge ebenso leicht zersetzt wie das Quercetin. Berücksichtigt man nun diese beim Chrysin gemachten Erfahrungen und ferner die aus der Untersuchung des Fisetins hervorgegangene Thatsache, daß das Quercetin ein Hydroxylderivat des Fisetins ist, so kommt man zu folgender Formel für das Quercetin [3]):

---

[1]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 15, 697. — [2]) Derselbe, ibid. 6, 863. — [3]) v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2302.

= 1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavonol,

indem es bei der Einwirkung von Alkalien eine Spaltung in dem Sinne erleidet:

intermediär

$$+ C_6H_3{<}\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix} = \text{Phloroglucin} + COOH{-}CH_2OOH.$$

Protocatechusäure Phloroglucin Glycolsäure

Während aber bei dem analog gebauten Fisetin als drittes Product der Spaltung auch die von der Theorie geforderte Essigsäure aufgefunden wurde, konnte die Glycolsäure unter den Zersetzungsproducten des Quercetins bisher nicht nachgewiesen werden. Doch dürfte dieser Umstand nicht besonders schwer ins Gewicht fallen, denn nach Herzig ist die Sprengung des Quercetins eine combinirte Reaction, es geht dabei gleichzeitig auch eine Oxydation vor sich, so daß der Glycolsäurerest vielleicht noch vor der Hydrolyse oxydirt wird (auch bei der Oxydation des Aethylquercetins wird das Nämliche beobachtet); das Quercetin absorbirt in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff [1]).

Tetramethylquercetin [2]), $C_{15}H_6O_3(O.CH_3)_4$. Aus Quercetin mit Jodmethyl und Kali in alkoholischer Lösung. Lange, goldglänzende Nadeln, Schmelzpunkt 156 bis 157°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetraäthylquercetin, $C_{15}H_6O_3(O.C_2H_5)_4$. Lange, gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 122°.

Pentaacetylquercetin, $C_{15}H_5O_2(O.CO.CH_3)_5$. Glänzende, farblose Nadeln, schwer in Alkohol löslich. Schmelzpunkt 189 bis 191°.

---

1) Herzig, Monatsh. f. Chem. 15, 696; Derselbe, ibid. 1885, S. 873. — 2) Derselbe, ibid. 9, 541.

Monoacetyltetraäthylquercetin, $C_{15}H_5O_2(O.C_2H_5)_4(O.C_2H_3O)$. Wird erhalten durch Acetyliren von Aethylquercetin und krystallisirt aus heißem Alkohol in weißen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 151 bis 153°.

Quercetinkalium, $C_{15}H_9O_7K$. Aus alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat. Orangegelbe, prismatische Nadeln, in heißem Wasser unlöslich, wird durch sehr verdünnte Essigsäure nur langsam zersetzt.

Quercetinnatrium, $C_{15}H_9O_7Na$. Wie das Kaliumsalz darzustellen.

Die Bromderivate des Quercetins bedürfen einer Revision, da die Zusammensetzung derselben nach den Arbeiten von Liebermann und Hamburger und von Herzig nicht mit Sicherheit angegeben werden kann.

Tribromquercetin (?) oder Dibromquercetin, $C_5H_8Br_2O_7$. Entsteht bei Zusatz von Brom zu überschüssigem, in Eisessig vertheiltem Quercetin, wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein erhalten. Hellgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 235 bis 236°.

Tetrabromquercetin (?). Nach Liebermann und Hamburger soll bei der Spaltung des Tetrabromquercitrins (?) (erhalten durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf mit Essigsäure angeschlämmtes Quercitrin, hellgelbe, krystallinische Masse) Tetrabromquercetin in Form gelber Nadeln entstehen, woraus durch Acetyliren weiße Nadeln eines bei 226 bis 228° schmelzenden Acetylderivates erhalten wurden.

Nach Herzig erhält man aus dem „Tetrabromquercitrin" ein Gemenge von Tri- und Pentabromquercetin; letzteres giebt beim Acetyliren Pentabrommonoacetylquercetin, welches aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 251 bis 253° krystallisirt.

Quercitrin, $C_{21}H_{22}O_{12} + 2H_2O$.

Wie schon anfangs erwähnt, kommt das Quercetin in Form eines Glycosides, des Quercitrins, in der Quercitronrinde vor. Zur Gewinnung des Quercitrins verfährt man wohl am besten nach der Methode von Zwenger und Dronke[1]) bezw. Liebermann und Hamburger[2]). Die Rinde wird sechs Stunden lang mit der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohols von 85 Proc. ausgekocht, aus dem Filtrat wird die Hälfte des Alkohols abdestillirt, worauf nach Zusatz von nicht zu wenig Eisessig mit alkoholischer Bleiacetatlösung (wobei ein Ueberschuß von Bleiacetat thunlichst zu vermeiden ist) die Verunreinigungen ausgefällt werden. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und zum Trocknen eingedampft, das rückständige Quercitrin in Alkohol aufgenommen, mit Wasser gefällt und aus kochendem Wasser vier- bis fünfmal umkrystallisirt. Man erhält das Quercitrin in schwach gelb gefärbten, silberglänzenden Nädelchen oder Blättchen, die schwach bitter schmecken. Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, Alkohol und heißem Eisessig, unlöslich in

[1]) Zwenger und Dronke, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, S. 267. — [2]) Liebermann und Hamburger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1179.

Aether. Das Färbevermögen des Quercitrins ist bedeutend geringer als das des Quercetins.

Rigaud, dem die Spaltung des Glycosids zuerst gelang, erhielt den Zucker nur in Form eines allmählich krystallisirenden Syrups von der Zusammensetzung $C_{12}H_{30}O_{15}$, während Hlasiwetz und Pfaundler daraus einen schön krystallisirenden Zucker von der Formel $C_6H_{14}O_6$ darstellten, den Isodulcit. Derselbe wurde später von Liebermann[1]) und von Herzig[2]) untersucht, Liebermann wies nach, daß er identisch ist mit dem aus dem Glycoside des Rhamnins, dem Xanthorhamnin, erhaltenen Zucker, dem Rhamnodulcit oder der Rhamnose.

Die Spaltung des Quercitrins vollzieht sich also nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Isodulcit od. Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6}$$

Die Eigenschaften der Rhamnose sollen bei der Besprechung des Xanthorhamnins genauer angegeben werden.

Quercitron und die Quercitronpräparate geben auf gebeizter Wolle folgende Färbungen:

Auf Thonerdebeize	Braungelb,
„ Chrombeize	tiefes Braunorange,
„ Zinnbeize	glänzendes Orange,
„ Eisenbeize	schwarzes Oliv.

Quercitron wird zum Drucken und Färben von Baumwolle, weniger für Wolle, angewendet, hauptsächlich werden der Zinn- und Thonerdelack benutzt, und zwar findet hierbei — bei Anwendung von gewöhnlichem Extract oder von geraspeltem Quercitron — eine Spaltung des Quercitrins statt. Doch wird das Quercitron nicht häufig allein gebraucht, sondern in Mischungen; so z. B. mit Alizarinroth, Rothholz und Schmack auf Thonerdebeize zur Erzeugung von „Garancinroth", von Braun auf Eisenthonbeize. Es dient zur Nüancirung von Catechu, das in Mischung mit Aluminium- oder Eisenacetat und Oxydationsmitteln aufgedruckt und nach der Oxydation zusammen mit Alizarin roth und braun gefärbt wird, ferner zum Anfärben von Thonerdebeizen, welche nachher mit Malachitgrün überfärbt werden, nach welchem Verfahren gute hellgrüne Nüancen erhalten werden.

Viel benutzt wird der Farbstoff auch für Olivtöne, als Grundfarbe für „Modetöne", zum Blenden (für nachheriges Färben mit Alizarin), zum Nüanciren mit Blauholz, Indigoersatz (siehe diesen), für Schwarz u. s. w.

Orange-Dampfdruck:

900 g Stärke	200 g arsenige Säure	werden verkocht,
1000 „ Flavin	9000 „ Wasser	

[1]) Liebermann und Hörmann, ibid. 11, 952; Liebermann und Hamburger, l. c. — [2]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 14, 53.

dazu vor dem Gebrauche:

1060 g Zinnsalz
530 „ Natriumacetat.

Oliv für Druck:

3500 g Quercitronextract, 20° Bé.
420 „ essigsaurer Kalk, 10° Bé.
4000 „ Verdickung
1000 „ Chromacetat, 25° Bé.
100 „ Ferricyankalium in
600 „ Wasser.

Die Echtheit der Quercitronfarben gegen Licht und Walken kommt der der Gelbholzfarben gleich.

In der Wollfärberei wurde auf Kaliumbichromat- (röthlichgelbe Töne) und Zinnchlorür- (feuriggelbe Nüancen) Beizen gefärbt.

In der Seidenfärberei wird Quercitron hauptsächlich zur Erzeugung von Schwarz mit Blauholz zusammen benutzt.

Quercitronextract fest nach Hamburg:

Jahr	Kisten	Jahr	Kisten
1876	9 500	1895	18 000
1880	12 500	1896	18 000
1885	24 500	1897	950
1890	25 000	1898	1 350
1894	21 000		

Gelbbeeren.

Die Gelbbeeren, Kreuzbeeren, Persische Beeren, Avignonkörner (Graines de Perse, Graines jaunes, Graines d'Avignon, French berries, Yellow berries) sind die getrockneten Beeren mehrerer Rhamnus-Arten.

Diese Früchte, die ungefähr die Größe einer Erbse haben, sind drei- bis vierfächerig, von gelber, grünlicher oder bräunlicher Farbe, den Fächerwänden entsprechend leicht eingeschnürt; sie besitzen eine harte, runzelige Haut, sind auf der Innenwand glatter und rothbraun. In jedem Fache sitzt ein Samenkorn. Die Beeren haben einen bitteren, unangenehmen Geschmack und ekelhaften Geruch.

Diese Strauchgewächse wurden früher auch in Ungarn, Spanien und Frankreich cultivirt, lieferten aber nur geringere Qualitäten; so unterschied man:

Französische oder Avignonbeeren (Rhamnus infectoria und alaterna).

Spanische Beeren (Rh. saxatilis).

Italienische Beeren (Rh. infectoria).

Ungarische Beeren (Rh. cathartica und saxatilis).

Sämmtliche europäische Rhamnus-Arten liefern färbende Beeren: Rhamnus cathartica, der über ganz Europa verbreitete gemeine Wegedorn, Rhamnus saxatilis, Rh. frangula, Rh. pumilis, Rh. alpina, Rh. tinctoria u. s. w.

Jetzt kommen eigentlich nur noch die Gelbbeeren der Asiatischen Türkei in Betracht. Diese erhalten den Namen von ihrem Stammorte: Sileh, Egin, Kaissar, Angora, Tokkat, Marasch, Tschroum u. s. w.

Auf die Qualität der Beeren haben die Witterungsverhältnisse vor der Ernte großen Einfluß; sie werden im Allgemeinen vor der vollen Reife gesammelt. Je grüner und rauher die Beeren, um so besser werden die Extracte; glatte Beeren sind nicht vortheilhaft.

Verschifft werden die Kreuzbeeren in: Smyrna, Constantinopel, Samsun, und laufen an: Marseille, Genua und Triest.

Mehr wie ganze oder gemahlene Beeren werden jetzt Extracte im Zeugdruck verwendet; der Farbstoff bleibt in denselben lange gut gelöst, doch gehen sie im Sommer leicht und manchmal ganz plötzlich in Gährung über.

Farbstoffe der Gelbbeeren.

Die Gelbbeeren, welche von verschiedenen Rhamnus-Arten abstammen, sind wohl schon lange in der Färberei benutzt worden. Sie enthalten, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, verschiedene Farbstoffe, worunter besonders wichtig sind das Rhamnetin, das in Form eines Glycosids, des Xanthorhamnins, auftritt, und das Rhamnazin, welches ebenfalls als Glycosid vorkommt; daneben findet sich noch Quercitrin.

Im Jahre 1842 wurde von Fleury[1]) ein in Wasser und Alkohol schwer löslicher Farbstoff der Beeren von Rhamnus cathartica, des gemeinen Wegedorns, kurz beschrieben. Im folgenden Jahre lieferte Kane[2]) die erste eingehendere, mit Analysen versehene Arbeit über Gelbbeeren, die von Rhamnus tinctoria stammten. Er isolirte aus zwei verschiedenen Sorten Beeren zwei Substanzen, deren eine, die in goldgelben seidenglänzenden Nadeln krystallisirte und die Zusammensetzung $C_{23}H_{22}O_{11}$ hatte, Chrysorhamnin genannt wurde. Beim Kochen mit Wasser soll dieselbe sich zu einem Farbstoff oxydiren, der, aus der anderen Beerensorte direct gewonnen, als brauner, in Wasser löslicher Extract die Formel $C_{23}H_{24}O_{14}$ und den Namen Xanthorhamnin erhielt. Chrysorhamnin ist später nie wieder aufgefunden worden, vielleicht lag hier eine Verwechselung mit Rhamnetin vor, in Folge einer nicht richtigen Beobachtung; dagegen scheint Kane's Xanthorhamnin, wenn auch noch in unreinem Zustande, die gleiche Verbindung gewesen zu sein, die wir heute unter dieser Bezeichnung verstehen.

Gelatly[3]) stellte zuerst reines Xanthorhamnin aus Gelbbeeren von Rhamnus tinctoria dar, auch verdanken wir ihm die ersten genauen Analysen

[1]) Fleury, Journ. f. prakt. Chem. 26, 226. — [2]) Kane, Phil. Mag. 23, 3; Journ. f. prakt. Chem. 29, 481. — [3]) Gelatly, Edinb. New Phil. Journ. 7, 252; Chem. Centralbl. 1858, S. 477.

dieser Substanz, die er als gelbe, seidenglänzende Nadeln beschrieb von der Zusammensetzung $C_{46}H_{56}O_{28}$. Auch erkannte er ihre Glycosidnatur, denn es gelang ihm die Spaltung des Xanthorhamnins zu „Traubenzucker“ und dem gelben, in Wasser unlöslichen Farbstoffe Rhamnetin, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure.

In der Folge beschäftigten sich verschiedene Chemiker beinahe gleichzeitig mit der Untersuchung der Gelbbeeren-Farbstoffe.

Zunächst kam Hlasiwetz[1]) bei Gelegenheit des von ihm unternommenen Studiums des Quercitrins zu der Ansicht, es seien Xanthorhamnin und Quercitrin einerseits, Rhamnetin und Quercetin andererseits identische Körper, was aber von Schützenberger[2]) bald darauf widerlegt wurde. Schützenberger und Bertèche[3]) analysirten das Rhamnetin und gaben ihm die Formel $C_{12}H_{10}O_5$. Eine beträchtliche Verwirrung wurde dadurch angerichtet, daß verschiedene Forscher identische Substanzen, die aus der Gelbbeere gewonnen worden waren, mit verschiedenen Namen belegten, wobei überdies noch mehrere falsche Beobachtungen mit unterliefen.

Lefort[4]) nannte das Glycosid Rhamnegin und den Farbstoff Rhamnin, die beiden sollen aber die gleiche Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_5$ haben, und die Umwandlung des ersteren in das letztere soll ohne Abspaltung von Zucker, nur durch moleculare Umlagerung erfolgen.

Die Unrichtigkeit dieser Angabe wurde von Schützenberger[5]) in einer ausführlichen Abhandlung dargelegt. Er konnte die Beobachtungen von Gelatly über das Xanthorhamnin und dessen Glycosidnatur bestätigen, stellte zuerst den Zucker aus demselben dar, gab aber leider dem Glycosid die neue Bezeichnung α-Rhamnegin. Das bei der Spaltung entstehende Rhamnetin nannte er dementsprechend α-Rhamnetin und stellte für diese Verbindungen die Formeln $C_{24}H_{32}O_{14}$ und $C_{12}H_{10}O_5$ auf. Außerdem fand er aber noch ein isomeres β-Rhamnegin und β-Rhamnetin, Substanzen, die, wie später gezeigt werden soll, mit Quercitrin und Quercetin identisch sind. Daneben stellte er ein Diacetyl-α-Rhamnetin und ein Hexaacetyl-α-Rhamnegin dar.

Stein[6]), der ungefähr gleichzeitig mit Schützenberger die Rhamnus-Beeren untersuchte, erhielt daraus verschiedene Körper, die keinenfalls einheitliche chemische Individuen vorstellen: ein wasserlösliches Rhamnin, ein unlösliches Rhamnetin, daneben Rhamningerbstoff, Rhamningummi, Rhamninferment u. s. w.

Rhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$.

Zur Darstellung des Rhamnetins werden 100 g Xanthorhamnin in 700 g Wasser gelöst und mit 30 g concentrirter Schwefelsäure, gelöst in 60 g Wasser,

[1]) Hlasiwetz, Ann. f. Chem. 112, 107. — [2]) Schützenberger, Ann. chim. phys. [4] 15, 118. — [3]) Schützenberger und Bertèche, Bull. soc. ind. d. Mulhouse 35, 456. — [4]) Lefort, Compt. rend. 63, 840, 1081. — [5]) Schützenberger, Ann. chim. phys. [4] 15, 118; Bull. soc. chim. Paris (1868) 10, 179; Jahresber. 1868, S. 774. — [6]) Stein, Jahresber. 1868, S. 777.

in kochendem Wasserbade ein bis zwei Stunden erwärmt, wobei der in Wasser sehr schwer lösliche Farbstoff ausfällt. Zu dieser von Liebermann und Hörmann[1]) gegebenen Vorschrift wurde von Herzig[2]) eine solche hinzugefügt, welche die Gewinnung des Rhamnetins direct aus den Gelbbeeren bezweckt. Die Beeren werden zu diesem Behufe mit Alkohol ausgekocht, die nach dem Abdestilliren desselben erhaltenen Glycoside werden in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Farbstoffe werden mit Alkohol ausgekocht, bis dieser fast nichts mehr aufnimmt, filtrirt und getrocknet.

Das Rhamnetin bildet ein intensiv citronengelbes Pulver, sehr schwer in kochendem Wasser, dagegen leicht löslich in heißem Phenol, woraus es auch umkrystallisirt werden kann. Es ist mit gelber Farbe in Alkalien und Ammoniak und beim Erwärmen in Alkalicarbonaten löslich. Kupferacetat, Kalk- und Barytwasser geben in der alkoholischen Lösung Fällungen, ebenso Eisenchlorid. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme, Silbernitrat schon in der Kälte reducirt.

In einer sehr ausführlichen Arbeit nahmen Liebermann und Hörmann[3]) 1879 die Untersuchung der Gelbbeeren-Bestandtheile wieder auf und bestätigten zunächst die von Schützenberger gefundenen Analysenzahlen und die Molecularformel $C_{12}H_{10}O_5$ des Rhamnetins. Durch Kochen von Rhamnetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielten sie ein Diacetyl-Rhamnetin, $C_{12}H_8O_5(CO.CH_3)_2$, ebenso ein Dipropionyl-Rhamnetin, $C_{12}H_8O_5(CO.C_2H_5)_2$, und beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid eine Dibenzoylverbindung, $C_{12}H_8O_5(CO.C_6H_5)_2$. Beim Bromiren in Eisessig entstand ein Dibrom-Rhamnetin und beim Acetyliren desselben eine Dibromdiacetylverbindung.

Zu einer anderen Ansicht über die Zusammensetzung des Rhamnetins kam einige Jahre später Herzig[4]). Durch die von ihm beim Quercetin ermittelten Thatsachen bewogen, besonders auch durch den von verschiedenen Forschern schon hervorgehobenen nahen Zusammenhang zwischen jenem Farbstoffe und dem Rhamnetin, kam er zu der Anschauung, daß im Rhamnetin ein Anhydrid des Quercetins vorliege, und daß, in Anbetracht der von ihm damals vertheidigten Quercetinformel, diejenige des Rhamnetins verdoppelt werden müsse. Demnach sollte das Acetylrhamnetin sechs Acetylgruppen enthalten u. s. w. Ein großer Schritt weiter wurde in der Erkenntniß der Natur dieses Farbstoffes gethan durch die wichtige Entdeckung von Herzig[5]), daß das Rhamnetin ein methylirtes Quercetin ist. Es zeigte sich nämlich, daß das durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Rhamnetin erhaltene Product identisch ist mit dem auf dieselbe Weise aus Quercetin erhaltenen Methylderivate, und desgleichen ist das aus Methylrhamnetin mit Essigsäureanhydrid und Natrium-

---

[1]) Liebermann und Hörmann, Ann. f. Chem. 196, 313. — [2]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 9, 549. — [3]) Liebermann und Hörmann, Ann. Chem. Pharm. 196, 299. — [4]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 6, 889. — [5]) Derselbe, ibid. 9, 548.

acetat entstehende Acetylmethylrhamnetin identisch mit dem Acetylmethylquercetin. Beide Methylverbindungen geben beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure das nämliche Quercetin.

Da nun das durch Aethylirung gebildete Aethylrhamnetin sich als verschieden von dem direct dargestellten Aethylquercetin erwies, so ergab sich daraus die Folgerung, daß Rhamnetin ein Methylquercetin sein muß.

Zu jener Zeit nahm Herzig[1]) für das Quercetin die verdoppelte Formel $(C_{15}H_{10}O_7)_2$ mit dem Moleculargewicht 604 resp. 608 an, und in Folge dessen stimmten die mit dem Rhamnetin ausgeführten Elementaranalysen sowohl wie die Methoxylbestimmungen auf ein Dimethylquercetin, $C_{30}H_{18}O_{14}(CH_3)_2$.

Als später[2]) für das Quercetin die einfache Formel $C_{15}H_{10}O_7$ adoptirt wurde, mußte auch die des Rhamnetins halbirt werden, so daß es nun als Monomethylquercetin aufgefaßt werden muß: $C_{15}H_9O_7 . CH_3 = C_{16}H_{12}O_7$.

Damit in Uebereinstimmung befinden sich die von Perkin und Pate[3]) bei der Analyse des Rhamnetin-Sulfates, das ebenso wie das Quercetin-Sulfat dargestellt wurde, erhaltenen Zahlen, welche auf $C_{16}H_{12}O_7 . H_2SO_4$ genau stimmen. Es ist dies eine sehr unbeständige Verbindung, welche durch die Luftfeuchtigkeit sehr bald in die Componenten zerlegt wird.

Nachdem erkannt worden war, daß das Rhamnetin ein Monomethyläther des Quercetins ist, war auch die Constitution dieser Verbindung festgestellt, bis auf den Ort der Methoxylgruppe. Die Spaltungsproducte des Rhamnetins sind schon von Smorawski[4]) studirt worden; er erhielt beim Schmelzen mit Kali sowohl wie beim Kochen mit Natriumamalgam Protocatechusäure und Phloroglucin, und zu dem gleichen Ergebniß kam auch Herzig beim Kochen mit Kalilauge. Der Theil, welcher Protocatechusäure liefert, ist also nicht methylirt, woraus hervorgeht, daß für das Rhamnetin zwei Constitutionsformeln möglich sind:

I.: $CH_3.O$—, O, OH, OH, OH, CO, OH

II.: HO, O, OH, OH, $O.CH_3$, CO, OH

Tetraacetylrhamnetin, $C_{16}H_8O_7(CO . CH_3)_4$ (Liebermann und Hörmann). Weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 183 bis 185°.

Tetrapropionylrhamnetin, $C_{16}H_8O_7(CO . C_2H_5)_4$ (L. und H.). Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 158 bis 162°.

1) Herzig, Monatsh. f. Chem. 9, 548. — 2) Derselbe, ibid. 12, 175. — 3) Perkin und Pate, l. c. — 4) Smorawski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1595.

Tetrabenzoylrhamnetin, $C_{16}H_8O_7(CO.C_6H_5)_4$ (L. und H.). Seidenglänzende Nädelchen. Schmelzpunkt 210 bis 212°.

Dibromrhamnetin, $C_{16}H_{10}O_7Br_2$ (L. und H.). Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Xanthorhamnin, $C_{22}H_{24}O_{12}$.

Das Rhamnetin kommt, wie schon oben erwähnt, in Form eines Glycosids, des Xanthorhamnins, in den Gelbbeeren vor, und es wurde die Glycosidnatur dieser Substanz zuerst von Gelatly erkannt. Schützenberger stellte zuerst den Zucker in Substanz dar, allerdings nur in Form eines nicht krystallisirenden Syrups, gleichzeitig hat er zahlreiche Analysen des Glycosids ausgeführt; im Gegensatz zu Stein wies er nach, daß der Zucker süß schmecke, Fehling'sche Lösung reducire und mit Hefe nicht vergähre. Liebermann und Hörmann haben in ihrer Arbeit über Rhamnetin auch dem Xanthorhamnin und dem Zucker eine eingehende Untersuchung gewidmet.

Das Xanthorhamnin wird nach Angabe dieser Forscher folgendermaßen gewonnen:

Gröblich zerstoßene Gelbbeeren werden mit 85 procentigem Alkohol 10 Stunden lang ausgekocht, der alkoholische Auszug (der Rückstand wird in der Filterpresse vollends ausgepreßt) wird sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden hat sich braunes, unreines Glycosid ausgeschieden; in dem davon abgegossenen Alkohol setzen sich dann bei längerem Stehen gelbe, krystallinische Massen ab, es wird davon abfiltrirt, aus dem Filtrat kystallisiren beim Stehen weitere Mengen Glycosid. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird dieses rein erhalten in Gestalt von goldgelben, mikroskopischen Nädelchen, die, wie es scheint, Krystallalkohol (2 Mol.) enthalten, indem sie beim Trocknen bei 120 bis 130° 7,7 Proc. an Gewicht verlieren (ber. 7,6). Die Farbe des getrockneten Präparates ist citronengelb.

Das Xanthorhamnin ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich. Von Alkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen; die ammoniakalische Lösung liefert mit Bleiacetat ein orangefarbiges Bleisalz. Silbernitrat giebt beim Erwärmen rasch einen Spiegel; Eisenchlorid färbt braun und Fehling'sche Lösung wird reducirt. Auf gebeiztem Zeug ruft Xanthorhamnin viel schwächere Farbentöne hervor, wie das Rhamnetin. Die Spaltung des Glycosids erfolgt leicht beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Uebrigens hat schon Stein[1]) gefunden, daß Xanthorhamnin durch ein Ferment (das Rhamninferment) zerlegt wird, und Perkin und Geldard[2]) machen neuerdings darauf aufmerksam, daß ein auf 40° erwärmter wässeriger Gelbbeeren-Extract durch ein noch unbekanntes Ferment zu Rhamnetin zersetzt wird, wie es scheint ganz quantitativ.

---

[1]) Stein, Jahresber. 1868, S. 778. — [2]) Perkin und Geldard, Journ. chem. soc. 1895, p. 500.

Rhamnose oder Isodulcit, $C_6H_{14}O_6$.

Das schwefelsaure Filtrat von der Glycosidspaltung wird mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat vom Schwerspath zur Syrupconsistenz eingedampft. Ein Theil des Zuckers krystallisirt nach einigem Stehen, der Rest des Syrups wird mit Alkohol u. s. w. gereinigt (Liebermann und Hörmann).

Der reine Zucker, der den Namen Rhamnodulcit, Isodulcit oder Rhamnose erhalten hat, schmeckt angenehm süß und krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in wasserklaren (klinorhombischen) Prismen[1]), die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 92 bis 93°. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch reducirt, das Drehungsvermögen $\alpha_D = + 8{,}07^\circ$.

Durch Hefe wird die Rhamnose nicht vergohren. Eine genaue krystallographische Untersuchung ergab die vollständige Identität des Rhamnetinzuckers mit dem Quercetinzucker, dem aus Quercitrin gewonnenen Isodulcit, auch stimmen die chemischen Eigenschaften vollkommen überein. Der Rhamnose kommt die Formel $CH_3(CH.OH)_4CHO + H_2O$ zu. Durch längeres Erwärmen auf 100° verliert sie das 1 Mol. Wasser und geht in ein glasartiges Anhydrid über. Diese wasserfreie Rhamnose kann, aus Aceton umkrystallisirt[2]), in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 122 bis 126° erhalten werden, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{12}O_5$.

Rhamnose ist noch in verschiedenen anderen Glycosiden nachgewiesen worden, so z. B. von Schwabe[3]) und Thorpe und Miller[4]) im Frangulin.

Schon Schützenberger[5]) hat nachgewiesen, daß das Xanthorhamnin nicht der einzige Bestandtheil der färbenden Gelbbeeren-Substanz ist. Er isolirte aus den Mutterlaugen des Xanthorhamnins (seines α-Rhamnegins) ein in Wasser leichter lösliches Glycosid, das β-Rhamnegin, welches beim Spalten das β-Rhamnetin lieferte. Nach Herzig's Untersuchungen ist dieses β-Rhamnegin ein loses, gemischtes Glycosid von Xanthorhamnin und Quercitrin, das er „Rhamnin" nennt, Schützenberger's β-Rhamnetin ist somit identisch mit Quercetin.

Rhamnazin, $C_{17}H_{14}O_7$.

Als A. G. Perkin und Geldard[6]) ein Rhamnetin des Handels mit großen Mengen Alkohol auskochten, fanden sie in dem alkoholischen Extract zwei Körper, nämlich Rhamnetin und daneben eine in Eisessig leichter lös-

[1]) Auf der Schweizerischen Landesausstellung in Genf 1896 hatte die Firma J. R. Geigy u. Comp. in Basel einen prachtvollen, über 1 kg schweren Krystall von Rhamnose (aus Gelbbeeren-Extract) ausgestellt. — [2]) E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1162. — [3]) Schwabe, Arch. Pharm. 1888, S. 226. — [4]) Thorpe und Miller, Journ. chem. soc. 1892, p. 1. — [5]) Schützenberger, l. c. S. 776. — [6]) A. G. Perkin und Geldard, Journ. chem. soc. 67, 497.

liche Substanz, welche durch Umkrystallisiren aus Eisessig und schließlich aus Toluol in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 214 bis 215° erhalten wurde. Rascher gewinnt man diese neue Verbindung, wenn man technisches Rhamnetin mit der zehnfachen Menge Toluol sechs Stunden lang auskocht, beim Erkalten des Toluolfiltrates fallen dann braune Nadeln aus, welche wie oben gereinigt werden. Dieser „Rhamnazin" genannte Farbstoff ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in kochendem Toluol und in Eisessig, und krystallisirt aus letzterem in glänzenden, gelben Nadeln mit 1 Mol. Krystall-Eisessig. In Alkalien löst sich das Rhamnazin mit orangegelber Farbe, ebenso gefärbt sind das Kalk-, Baryt- und Bleisalz.

Das Rhamnazin ist ein Dimethylquercetin oder ein Monomethylrhamnetin. Es geht dies hervor aus den analytischen Befunden, besonders aber auch aus dem Resultate der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure nach Zeisel's Methode. Hier werden zwei Methylgruppen abgespalten und Quercetin bleibt zurück.

Auch stimmt die Analyse des nach Perkin und Pate dargestellten, in weißen, glitzernden Nadeln krystallisirenden und äußerst leicht zersetzlichen Sulfates auf die Formel $C_{17}H_{14}O_7 . H_2SO_4$.

Triacetyl-Rhamnazin, $C_{17}H_{11}O_7(CO . CH_3)_3$. Erhalten durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 154 bis 155°.

Tribenzoyl-Rhamnazin, $C_{17}H_{11}O_7.(CO.C_6H_5)_3$. Nach Baumann-Schotten dargestellt. Schmelzpunkt 204 bis 205°.

Dibrom-Rhamnazin, $C_{17}H_{12}O_7 . Br_2$. Schwach gelbe Nadeln, zersetzen sich bei 250°. Durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendirtes Rhamnazin oder bei 100° auf eine Schwefelkohlenstoff-Suspension desselben dargestellt.

Das Glycosid des Rhamnazins ist noch unbekannt, doch wird dasselbe, ebenso wie das Xanthorhamnin, in wässeriger Lösung bei 40° durch ein in den Beeren vorhandenes Ferment gespalten.

Das Färbevermögen des Rhamnazins ist bedeutend geringer, wie das des Quercetins und Rhamnetins; auf Eisenbeize wird ein helles Braun, auf Thonerde ein schwaches Gelb erzielt. Aus diesem Grunde konnte wohl angenommen werden, daß eine der beiden in ortho-Stellung zu einander stehenden Hydroxylgruppen (Protocatechurest) methylirt ist.

In der That ist dies der Fall. A. G. Perkin und Martin[1]) fanden, daß Rhamnazin beim Schmelzen mit Kali (bei 200°) Phloroglucin und Protocatechusäure liefert, durch dreitägiges Kochen mit alkoholischem Kali aber wurden Vanillinsäure, Vanillin und ein nicht krystallisirendes Phloroglucinderivat gebildet, und die gleichen Producte (mit Ausnahme von Vanillin) entstehen auch, wenn eine alkalische Rhamnazinlösung durch den Luftsauerstoff oxydirt wird.

---

[1]) A. G. Perkin und Martin, Journ. chem. soc. 71, 818.

Die Stellung der im Phloroglucinkern befindlichen —CH_3-Gruppe kann noch nicht ganz sicher bestimmt werden, jedenfalls aber steht sie nicht an der zur Carbonylgruppe orthoständigen Hydroxylgruppe, da beim Methyliren des Rhamnazins Tetramethylquercetin (und nicht Pentamethylquercetin) entsteht.

Es sind deswegen zwei Formeln für das Rhamnazin möglich:

```
OH       O          O.CH3
                C—        OH
                C
         CO   O.CH3
OH
         I.
```

```
CH3.O    O          O.CH3
                C—        OH
                C
         CO    OH
OH
         II.
```

Die Gelbbeeren werden fast ausschließlich zum Färben und Bedrucken von Baumwolle benutzt, speciell für Dampfgelb, Orange und Oliv, sowie zum Nüanciren anderer Dampffarben. Das Gelb widersteht, besonders als bräunlichgelber Chromlack, dem Seifen und Chloren in hohem Maße, besonders schön und lebhaft gelb ist der Zinnoxydullack, auch der Thonerdelack wird angewendet.

Die Lichtechtheit ist etwa diejenige von Quercetin oder Morinlacken.

Dampfgelb.

4200 g dickes Gummiwasser (Senegal)
400 „ Essigsäure
1500 „ Kreuzbeerenextract, 10° Bé.
{ 500 „ Wasser
{ 20 „ Zinnsalz
{ 20 „ Krystallsoda
500 „ Chromacetat, 18° Bé.
100 „ essigsaure Thonerde, 11° Bé.

Goldgelb auf Zinn.

8	kg	Stärke	kochen
60	„	Kreuzbeerenextract, 10° Bé.	
7,5	„	Glycerin	
15	„	Bleiacetat, heiß dazu fügen	
20	„	Zinnchlorür	kalt dazu fügen.
20	„	Calciumacetat, 15° Bé.	

Drucken und Dämpfen.

Selten noch werden Kreuzbeeren zum Färben oder Drucken der Wolle gebraucht. Es werden hier neben Kaliumbichromat, das gute, röthlichbraune Töne giebt, ebenfalls die Thonerde- und Zinnsalzbeize benutzt.

Auf Kupfersulfat wird ein Oliv erzeugt, das am Lichte immer grüner wird und dann eine der lichtechtesten Farben ist.

Asbarg (Delphinium zalil).

Die getrockneten Blüthen und Blüthenstengel von Delphinium zalil (Ranunculaceae), eines perennirenden, besonders in Afghanistan wachsenden Krautes, sind das unter dem Namen Asbarg zur Verwendung kommende indische Färbematerial.

Diese Pflanze bildet [1]) den Hauptbestandtheil der Vegetation auf dem welligen Hügellande der Badghis. In der Gegend von Gulran findet sie sich in großer Menge und verleiht zur Blüthezeit den Wiesen einen wunderbaren Goldschimmer, ebenso ist sie in vielen Gegenden in Khorassan (Provinz Persiens, an Afghanistan grenzend) in einer Höhe von 2000 Fuß verbreitet.

Das getrocknete Material wird nach Multan und anderen Städten des Punjab (brit. Indien) gebracht und von dort weiter nach Indien verschickt. Es wird hauptsächlich in der Seidenfärberei für hellgelbe Farben (unter dem Namen „gandhaki" bekannt) gebraucht, ebenso wie Datisca cannabina, ferner auch zum Baumwolldruck.

Die Blüthen sind auch ein Fiebermittel.

A. G. Perkin und Pilgrim [2]) fanden in diesem Färbematerial Isorhamnetin, Quercetin und einen dritten, noch nicht näher untersuchten Farbstoff, diese Verbindungen sind wahrscheinlich als Glycoside in der Pflanze vorhanden.

Farbstoffe des „Asbarg".

Der Asbarg wird mit 10 Gewichtstheilen kochenden Wassers ausgezogen, die Flüssigkeit colirt und mit etwas Schwefelsäure zur Zersetzung der Glycoside 15 Minuten lang gekocht. Der gebildete gelbe Niederschlag wird filtrirt, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht, wobei Calciumsulfat zurückbleibt und die Farbstoffe in Lösung gehen.

Die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung wird in viel Aether gegossen, die Mischung mit Wasser gewaschen und dann mit verdünntem Alkali geschüttelt, wobei nur ein Wachs im Aether gelöst bleibt. Nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit werden die Farbstoffe in gelben Flocken gefällt; um sie von einer Verunreinigung (vom Charakter einer Säure) zu trennen, wird Natriumbicarbonat hinzugefügt und mit Aether ausgeschüttelt, der nur die Farbstoffe auflöst.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Gemenge kann durch Behandeln mit Alkohol in einen darin leicht und einen schwer löslichen Körper geschieden werden.

Isorhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$.

Der in Alkohol schwer lösliche Körper wird in das Acetylderivat verwandelt und dieses verseift. Der Farbstoff krystallisirt aus Eisessig in glänzen-

[1]) Nach Dr. Aitchison, vergl. A. G. Perkin und Pilgrim. — [2]) A. G. Perkin und Pilgrim, Journ. chem. soc. 73, 267.

den gelben Nadeln, die wenig löslich in kochendem Alkohol und Eisessig sind. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung und mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag. Verbindungen mit Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäure lassen sich nicht darstellen.

Der Kalischmelze unterworfen, giebt die Substanz (bei 200 bis 220°) Protocatechusäure und Phloroglucin.

Nach Zeisel's Methode mit Jodwasserstoff behandelt, wird die Anwesenheit einer Methoxylgruppe nachgewiesen, dabei entsteht Quercetin, der ursprüngliche Körper ist also ein Quercetinmonomethyläther.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht er in ein Tetraacetylderivat, $C_{16}H_8O_7(C_2H_3O)_4$, über, das glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 196° bildet.

Demnach ist dieser Farbstoff identisch mit dem aus den Blüthen des Goldlacks (siehe diesen) isolirten Isorhamnetin.

Tetramethylquercetin wird gebildet, wenn das Isorhamnetin mit 4 Mol. Kali und einem Ueberschuß von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gekocht wird.

Oxydation des Isorhamnetins. In eine alkalische Lösung von Isorhamnetin wird so lange Luft eingeleitet, bis mit Säuren kein Niederschlag mehr entsteht. Dabei bilden sich Vanillinsäure und Phloroglucin.

Während für Rhamnetin und Rhamnazin die Formeln:

Rhamnetin

Rhamnazin

aufgestellt worden sind, ergiebt sich für das Isorhamnetin sehr wahrscheinlich die Formel:

Isorhamnetin

Es spricht für diese Auffassung, daß Isorhamnetin nur ein schwacher Farbstoff ist, da die eine der beiden orthoständigen Hydroxylgruppen des Brenzcatechinrestes alkylirt ist.

Der in Alkohol leichter lösliche Farbstoff des Asbarg ist von Perkin und Pilgrim als Quercetin erkannt worden.

Neben Quercetin aber ist noch ein dritter Körper hier vorhanden, der von Quercetin dadurch getrennt werden kann, daß er mit Kaliumacetat kein Salz liefert. Er konnte nicht rein dargestellt werden, scheint aber die gleiche Zusammensetzung wie Quercetin zu haben, bei der Kalischmelze lieferte er Phloroglucin und Protocatechusäure.

Das Färbevermögen des Asbarg ist höchstens 35 Proc. von demjenigen der Quercitronrinde; es rührt dies daher, daß Isorhamnetin bedeutend schwächer färbt als Quercetin, der Einfluß der $-CH_3$-Gruppe macht sich deutlich bemerkbar. So wurden mit Isorhamnetin auf gebeizter Wolle folgende Resultate erhalten, verglichen mit Quercetin:

	Thonerde	Zinn	Chrom	Eisen
Isorhamnetin	Citronengelb	Orangegelb	Orangebraun	Schwaches Braunolive
Quercetin	Braungelbes Orange	Glänzendes Orange	Rothbraun	Grünschwarz

Immerhin ist die Färbekraft des Isorhamnetins größer als diejenige des Rhamnazins.

	Thonerde	Chrom	Eisen	Zinn
Asbarg	Goldgelb	Braunes Orange	Braunes Oliv	Glänzendes Orange
Quercitronrinde . . .	Braungelb	Tiefes Braunorange	Schwarzes Oliv	Glänzendes Orange

Die von den Blüthenstengeln befreite Droge enthält 3,47 Proc. freien Farbstoff (nicht als Glycosid berechnet).

Farbstoff des Goldlacks.

Isorhamnetin und Quercetin.

In den Blüthen des Goldlacks (Cheiranthus Cheiri), welcher früher im schottischen Hochlande zum Färben verwendet wurde, haben Perkin und Hummel [1]) zwei Verbindungen auffinden können.

Der Farbstoff wird durch Wasser ausgezogen, auf Zusatz von Schwefelsäure fällt aus der kochenden wässerigen Lösung ein Gemenge zweier Körper aus, die leicht durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Das leichter lösliche Product ist Quercetin. Das schwerer lösliche besitzt die Formel $C_{16}H_{12}O_7$ und giebt ein Acetylderivat vom Schmelzpunkte 195 bis 196°, bei der Kalischmelze entsteht Protocatechu-

[1]) Perkin und Hummel, Chem. News 74, 278; Dieselben, Journ. chem. soc. 69, 1566.

säure und Phloroglucin. Kocht man mit Jodwasserstoff, so wird unter Abspaltung von 1 Mol. JCH_3 Quercetin gebildet.

Der in gelben Nadeln krystallisirende Farbstoff ist somit ein Isomeres des Rhamnetins und identisch mit dem in den Blüthen von Delphinium zalil (Asbarg) entdeckten Isorhamnetin (siehe dieses).

Farbstoff von Myrica nagi.

In der Rinde von Myrica nagi haben A. G. Perkin und Hummel[1]) einen zur Quercetinreihe zu zählenden Farbstoff, das Myricetin, entdeckt.

Myrica nagi (M. sapida, M. integrifolia, M. rubra sind Synonyma), box-myrtle oder Yangmoe in China, ist ein zur Familie der Myricaceen gehörender immergrüner Baum von angenehmem aromatischem Geruch.

Er bewohnt die subtropischen Regionen des Himalaya östlich vom Ravi, ferner die Khasia-Berge, Sylhet, findet sich aber auch im Süden von Singapore, auf dem malayischen Archipel, in China und in Japan.

In Bombay ist die Rinde unter dem Namen „Kaiphal" bekannt, sie gelangt aus dem nördlichen Indien dorthin in Körben von 47 Pfund (engl.) im Werthe von 1 bis 2 Rupien. Sie soll in Sirmur (Fürstenthum im nördlichen Hindostan) zum Färben gebraucht werden, sowie als Gerbmaterial (wegen des hohen Gerbstoffgehaltes) für feine Lederwaaren und als Arzneimittel.

Myricetin, $C_{15}H_{10}O_8$ (Oxyquercetin).

1 kg zerriebene Rinde von Myrica nagi wird mit 10 Liter Wasser 6 Stunden lang ausgekocht, es wird vom Rückstande abfiltrirt, worauf dieser noch einmal dieselbe Behandlung erfährt.

Die vereinigten Filtrate werden heiß mit einer Lösung von 60 g Bleiacetat versetzt, dadurch werden zunächst nur die Gerbstoffe als gelblich-weißer Niederschlag ausgefällt. Von diesem Bleisalz wird abfiltrirt, und nun giebt man in die Flüssigkeit noch so viel Bleiacetatlösung, bis keine weitere Fällung mehr dadurch erhalten wird.

Der Bleilack des Farbstoffes wird durch kochende verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die braune Flüssigkeit durch Decantiren vom Bleisulfat getrennt und mit Aether ausgezogen.

Der gelbe, krystallinische Aetherabdampf wird in wenig Alkohol gelöst, zu der Lösung wird kochendes Wasser gegeben, beim Abkühlen krystallisirt der Farbstoff aus. Um ihn von einer kleinen Menge einer wachsartigen Substanz zu befreien, behandelt man ihn 2 bis 3 Stunden mit ganz wenig kochendem Eisessig und krystallisirt schließlich noch einmal aus verdünntem Alkohol um.

1 kg Rinde liefert etwa 2,3 bis 2,7 g.

---

[1]) A. G. Perkin und Hummel, Journ. chem. soc. 69, 1287.

Das Myricetin bildet hellgelbe, ähnlich wie Quercetin aussehende, glänzende Nadeln, sie schmelzen über 300° unter Zersetzung. Es ist wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Eisessig und Chloroform.

Von den Farbstoffen der Quercetinreihe unterscheidet es sich wesentlich durch die Färbungen, die es in Alkalilaugen hervorruft.

Mit verdünnter Kalilauge entsteht zunächst eine Grünfärbung, beim Stehen der Lösung an der Luft geht die Farbe allmählich durch Blau in Violett über, Ammoniak bewirkt ein ähnliches Verhalten. In concentrirter kalter Schwefelsäure löst sich Myricetin unverändert auf.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunschwarz gefärbt.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_8$ und enthält keine Methoxylgruppen. Wie die Farbstoffe der Quercetinreihe, verbindet sich auch das Myricetin mit Schwefelsäure und den Halogenwasserstoffsäuren (in Eisessiglösung) zu gelben krystallisirenden Körpern.

Sulfat, $C_{15}H_{10}O_8SO_4H_2$. Glänzende, orangegelbe Nadeln.

Hydrobromid, $C_{15}H_{10}O_8.HBr$. Orangerothe Nadeln.

Hydrochlorid, $C_{15}H_{10}O_8HCl$. Zersetzt sich beim Trocknen (bei 100°) in die Componenten.

Hydrojodid, $C_{15}H_{10}O_8.HJ$. Glänzende, orangerothe Nadeln. Durch Wasser werden diese Säurederivate sogleich zersetzt.

Hexaacetylmyricetin, $C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$. 1 Thl. Myricetin, 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thle. Essigsäureanhydrid werden eine Stunde gekocht, es wird in Wasser gegossen und nach 24stündigem Stehen aus Alkohol umkrystallisirt.

Farblose Nadeln, bei 203 bis 204° schmelzend, wenig in Alkohol, leichter in Essigsäure löslich, unlöslich in kalten Alkalilaugen.

Hexabenzoylmyricetin, $C_{15}H_4O_8(C_7H_5O)_6$. Wird dargestellt durch vierstündiges Erhitzen von Myricetin mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 160 bis 170°. Man löst das Reactionsproduct in Eisessig, gießt in Alkohol und krystallisirt die nach 12 Stunden ausgeschiedene Masse aus Alkohol um.

Farblose Nadeln, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich.

Tetrabrommyricetin, $C_{15}H_6O_8Br_4$. Zu einer Verreibung von Myricetin in Eisessig wird Brom (4 Mol.) hinzugefügt. Die klare Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Bedeutend bessere Ausbeute an Bromderivat erhält man jedoch, wenn die Bromirung in Schwefelkohlenstoff-Suspension in der Wärme vorgenommen wird.

Braunrothe, prismatische Nadeln, bei 235 bis 240° schmelzend. Leicht löslich in Essigsäure; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Das Bromderivat färbt gebeizten Kattun heller gelb wie Myricetin selbst, ungefähr wie Gallacetophenon.

Kalischmelze. Wurde Myricetin mit 10 Thln. Kali auf 150 bis 170° erhitzt, bis die ursprünglich orangerothe Schmelze eine braune Farbe angenommen hatte, so konnten als Producte dieser Reaction ermittelt werden: Phloroglucin und Gallussäure.

Es geht aus allen diesen Thatsachen hervor, daß das Myricetin sehr wahrscheinlich ein Flavonolderivat mit dem Reste der Gallussäure ist, also ein Oxyquercetin:

Die Aufspaltung bei der Kalischmelze verläuft nach folgendem Schema:

$$+ 3 H_2O$$

$$+ \; CH_2.OH \atop COOH$$

Die Glycolsäure wird weiter zersetzt (zu Oxalsäure?).

Die färbenden Eigenschaften des Myricetins sind denjenigen des Quercetins, Fisetins, Morins u. s. w. sehr ähnlich, auf Chrombeize erzeugt es ein Rothbraun, auf Thonerde ein braunes Orange und auf Zinn ein rothes Orange.

Fisetholz.

Fisetholz (Fisettholz, Visetholz, junger Fustik, Fustel, Fustik, bois jaune de Hongrie, du Tirol) stammt von einem Baume aus der Familie der Terebinthaceen, dem Rhus cotinus (Gerberbaum, Perrückenbaum), der in Südeuropa (Italien, Ungarn, Dalmatien, Illyrien, Spanien, Südtirol, Griechenland und Türkei) wild wächst und auch cultivirt wird, in Mitteleuropa findet man ihn oft als Zierstrauch in Gärten und Anlagen. Auch aus Jamaica, Tabajo u. s. w., ferner aus der Levante kommt Fisetholz.

Es stellt dünne, rindenfreie, knorrige Knüppel vor, im Inneren sind sie schön grünlich-gelb gefärbt, nur dieser Theil des Holzes enthält den Farbstoff.

Farbstoff des Fisetholzes.

Aus dem Fisetholze (von Rhus cotinus) ist zuerst von Chevreul[1]) ein gelber Farbstoff isolirt worden; er nannte ihn „Fustine", unterschied daneben aber noch einen rothen und einen braunen Farbstoff und eine gerbstoffhaltige Substanz. Später (anfangs der vierziger Jahre) machte Preißer[2]) einige kurze Angaben über den Fisetholzfarbstoff, ohne indessen auf seine Zusammensetzung näher einzugehen. Bolley[3]) hat dann die Untersuchung dieser Verbindung wieder aufgenommen; er glaubte aus seinen Analysen folgern zu müssen, sie sei identisch mit dem Quercetin, indem er bei der Verbrennung des Fisetfarbstoffes Zahlen erhielt, welche ungefähr mit denen übereinstimmten, welche von Stein für das Quercetin gefunden worden waren. Auch Bolley constatirte die Anwesenheit eines rothen Farbstoffes im Fisetholze.

Der Irrthum, Fisetin sei mit Quercetin identisch, findet sich in der chemischen Literatur bis zum Jahre 1872; damals erhielt Koch[4]) bei der Analyse des Fisetins Zahlen, die keineswegs auf Quercetin stimmten, und durch welche er veranlaßt wurde, den Körper als Aldehyd der Quercetinsäure aufzufassen.

Erst von J. Schmid[5]) wurde 1886 eine genaue wissenschaftliche Untersuchung des Fisetholzfarbstoffes vorgenommen. Er hat zunächst nachgewiesen, daß in dem Holze nur ein einziger, nämlich der gelbe Farbstoff, das Fisetin, vorhanden ist; die Reactionen, auf Grund deren man auf die Anwesenheit eines rothen und eines braunen Farbstoffes schloß, rühren von einer Gerbsäure, wahrscheinlich „Sumachgerbsäure" her, denn das Glycosid des Fisetins findet sich an Gerbsäure gebunden vor und diese wird durch Alkalien und Säuren äußerst leicht abgespalten. In freiem Zustande wird sie an der Luft bekanntlich braun und giebt mit Alkalien dunkelrothe Lösungen; diese Oxydationsproducte der Sumachgerbsäure haben die Reindarstellung des Farbstoffes sehr erschwert.

Fisetin, $C_{15}H_{10}O_6$.

3, 3', 4'-Trioxyflavonol.

Zur Reindarstellung des Fisetins benutzte Schmid ein technisches Fisetholzextract, das „Cotinin" (siehe dieses).

Dieses Product wird während sechs Stunden mit starkem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt wird, ausgekocht, und die dunkelbraune Lösung filtrirt; nachdem ein Theil des Alkohols abdestillirt ist, werden durch sehr vorsichtiges Hinzufügen von alkoholischer Bleiacetatlösung die Verunreinigungen ausgefällt. Man hört mit dem Zusatz des Bleizuckers auf, sobald in einer filtrirten Probe ein weiterer Zusatz desselben einen reinen hochrothen Niederschlag erzeugt.

---

[1]) Chevreul, Leçons de chimie appliqués à la teinture, A. II, p. 150. — [2]) Preißer, Journ. de pharm. et de chim., 3. sér. — [3]) Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschr. (1864) 9, 22. — [4]) Koch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 285. — [5]) J. Schmid, ibid. 19, 1734.

Der Bleilack des reinen Farbstoffes ist nämlich in Essigsäure leichter löslich als die Bleiverbindungen der Verunreinigungen (Gerbsäuren). Der schmutzig-braune Niederschlag wird nach längerem Stehen abfiltrirt (nach Herzig [1]) enthält derselbe auch etwas Fisetin, das durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff gewonnen werden kann), nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff wird das auf $^1/_2$ Vol. eingeengte alkoholische Filtrat mit dem doppelten Volumen kochenden Wassers versetzt und eine Stunde sich selbst überlassen. Der Farbstoff scheidet sich aus der noch heißen Lösung in gelben Flocken aus, welche abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Aus der erkalteten Mutterlauge fällt noch ein kleiner Theil der Verbindung, stark mit Gerbsäure verunreinigt, aus.

Das rohe Fisetin wird, bei 100° getrocknet, drei- bis viermal aus einer Lösung in heißem Alkohol mit dem gleichen Volumen siedenden Wassers ausgefällt, bis die Mutterlauge nicht mehr braun, sondern rein gelb gefärbt ist. Genügt diese Reinigung noch nicht, so wird noch einmal mit Bleizucker behandelt.

Das Fisetin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, citronengelben Nädelchen, aus heißer, wenig starker Essigsäure in sattgelben Krystallprismen mit 6 Mol. Krystallwasser, sie verlieren dasselbe bei 110°. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 360°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser (in heißem nur wenig mehr), sowie in Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aceton und Essigäther.

In der alkoholischen Lösung erzeugt Bleizucker eine orangerothe, Zinnchlorür eine orangegelbe, Kupferacetat eine braune und Eisenchlorid eine schwarzgrüne Fällung.

Aetzkali giebt mit einer alkoholischen Fisetinlösung eine braunrothe Färbung von dunkelgrüner Fluorescenz.

Die von Schmid ausgeführten Analysen ergaben ihm für das Fisetin eine Formel $C_{23}H_{16}O_9$, welche, mit der alten Quercetinformel $C_{24}H_{16}O_{11}$ von Liebermann und Hamburger verglichen, einen Mindergehalt von CO_2 aufweist. Seiner Reaction nach hätte aber das Quercetin nicht als eine Fisetincarbonsäure aufgefaßt werden dürfen, sondern viel eher als ein Dioxyfisetin. Dafür würde auch die Thatsache gesprochen haben, daß, im Gegensatz zum Quercetin, das nach der alten Formel ein Octoacetylderivat liefert, das Fisetin anscheinend Hexaacetyl- und Benzoyl- und ferner ebenso Hexaalkylderivate gab, wodurch also die Existenz von sechs Hydroxylgruppen erwiesen zu sein schien.

Die auffallende Thatsache, daß sämmtliche Hydroxyle im Fisetin ebenso gut alkylirt wie acetylirt werden, unter Bildung weißer Producte, während im Quercetin und anderen Farbstoffen dieser Reihe nie alle Hydroxyle alkylirt werden können, wurde von Herzig [2]) bestätigt. Es geht daraus hervor, daß im Benzolkern des Pyronrestes keine OH-Gruppe in der Orthostellung zum Carbonyl steht (Regel von v. Kostanecki und Dreher).

Im Uebrigen zeigte Herzig, daß, wenn man für Quercetin die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ annimmt, die Fisetinanalysen gut auf die Formel $C_{15}H_{10}O_6$

---

[1]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 12, 178. — [2]) Derselbe, ibid. 12, 177.

stimmen, wonach Quercetin ein Monooxyfisetin wäre; das Fisetin enthält dann vier Hydroxyle. Die späteren Untersuchungen haben diese Auffassung vollkommen bestätigen können.

So haben Perkin und Pate bei Gelegenheit ihrer Arbeit über die Säurederivate der natürlichen Farbstoffe auch das Sulfat des Fisetins dargestellt von der Formel $C_{15}H_{10}O_6 . H_2SO_4$.

Weitere Aufschlüsse über Zusammensetzung und Constitution des Fisetins konnten aus seinen Spaltungsproducten erhalten werden.

Schon Schmid hat die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Fisetin studirt und dabei Protocatechusäure und Phloroglucin als Producte dieser Reaction nachgewiesen.

Herzig führte die Spaltung in der Weise aus, daß er eine alkalische Fisetinlösung der oxydirenden Einwirkung der Luft aussetzte; nach 24 Stunden war die Spaltung beendigt und es konnte neben Protocatechusäure nur Resorcin ermittelt werden. (Die Angabe von Schmid, daß er Phloroglucin gefunden, beruht wohl auf einem Irrthum.)

Sehr wichtig waren die Ergebnisse der von Herzig ausgeführten Zersetzung der Alkylfisetine durch Kochen mit alkoholischem Kali.

Tetraäthylfisetin liefert, mit alkoholischem Kali gekocht, zwei krystallisirte Verbindungen, nämlich 1. Diäthylprotocatechusäure, $C_6H_3\begin{cases} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \\ COOH \end{cases}$, und 2. Aethylfisetol, welche sich leicht dadurch trennen lassen, daß das letztere aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure ausgefällt wird.

Die Bildung der alkylirten Protocatechusäure wird ohne Weiteres verständlich; in der Constitution des Aethylfisetols aber lag der Schlüssel zur Constitution des Fisetins.

Fisetol und seine Abkömmlinge.

Aethylfisetol, in Aether leicht löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 42 bis 44°.

Methylfisetol (aus Methylfisetin), weiße, kreidige Nadeln vom Schmelzpunkt 66 bis 68°.

Diese Körper enthalten, da sie durch Einwirkung von Kali und Jodalkyl eine Alkylgruppe aufnehmen, noch eine freie OH-Gruppe.

Aethyläther des Aethylfisetols, in Kali unlöslich, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 66 bis 68°.

Aethyläther des Methylfisetols krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weichen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 60 bis 62°.

Die Analysen des Alkylfisetols sowohl, wie ihrer Aether und die Bestimmung der Anzahl der Gruppen —O.R— nach Zeisel ergaben nun Folgendes:

Die Stammsubstanz, das Fisetol (diese Verbindung selbst konnte wegen der leichten Verharzung mit Jodwasserstoffsäure nicht erhalten werden), besitzt

die Zusammensetzung $C_8H_8O_4$, die Alkylverbindungen, wie sie bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Alkylfisetin entstehen, $C_8H_6O_2(O.R)_2$, und deren Aether, $C_8H_5O(O.R)_3$.

Die Alkylfisetole enthalten mithin drei OH-Gruppen, von welchen zwei alkylirt sind. Da sie Derivate des Resorcins sind, indem sie beim Schmelzen mit Kali leicht in dieses übergeführt werden können, so geht daraus hervor, daß sie eine Hydroxylgruppe in einer Seitenkette enthalten.

Das Fisetin zersetzt sich also in seinen Alkylverbindungen mit alkoholischem Kali im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Fisetin}}{C_{15}H_{10}O_6} + 2\,H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Fisetol}}{C_8H_8O_4}.$$

Da alle vier Hydroxylgruppen des Fisetins in seinen Spaltungsproducten wieder auftreten, so kann bei dieser Reaction keine Verseifung stattgefunden haben, das freie Hydroxyl des Alkylfisetols und die Carboxylgruppe der Protocatechusäure sind also durch H_2O-Anlagerung entstanden.

Das vierte Sauerstoffatom im Fisetol muß einer Aldehyd- oder Ketongruppe[1]) angehören, da Alkylfisetol mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reagirt.

Phenylhydrazon des Methylfisetols. Gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 55 bis 57°.

Oxim des Aethylfisetols. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 105 bis 107°.

Aus allen diesen Thatsachen ging hervor, daß dem Fisetol sehr wahrscheinlich eine der beiden Formeln:

```
C6H3<OH          C6H3<OH
     OH               OH
|                |
CO               CH.OH
|                |
CH2OH            COH
   I.               II.
```

zukommt.

Diese Schlüsse von Herzig wurden in schönster Weise bestätigt durch die Ergebnisse, welche bei der Oxydation des Aethylfisetols erzielt wurden.

Oxydation des Aethylfisetols.

Wenn Aethylfisetol in alkalischer Lösung in der Kälte mit Kaliumpermanganat behandelt wird, so werden ungefähr 50 bis 70 Proc. oxydirt. Und zwar entstehen hier zwei Verbindungen, welche leicht wegen ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in Wasser oder Benzol getrennt werden können.

1. Monoäthylresorcylglyoxylsäure.

Krystallisirt in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 65 bis 68°, die leicht in Wasser oder Benzol löslich sind. Die Analysen ergaben eine Formel

[1]) Herzig, Monatsh. f. Chemie 12, 190; 14, 39.

$C_{10}H_{10}O_5$, nach der Alkylirung wurde die Anwesenheit zweier Aethoxylgruppen nachgewiesen, die Säure besitzt demnach ein freies Hydroxyl (Diäthylverbindung, Schmelzpunkt 128 bis 130°, aus dem öligen alkylirten Säureester durch Verseifung erhalten), die Titration ergab Anwesenheit einer Carboxylgruppe und mit Hydroxylamin wurde ein bei 150° schmelzendes Oxim gewonnen. Die Säure kann also nur die Formel:

$$C_6H_3 < \begin{matrix} OC_2H_5 \ 1) \\ OH \ 3) \end{matrix}$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$COOH$$

haben.

Da hier einer der beiden Alkylreste des Aethylfisetols wegoxydirt ist, so mußte derselbe sich in der Seitenkette befinden.

2. Monoäthylresorcylsäure.

In Wasser und Benzol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 152 bis 154°.

Dieses zweite Oxydationsproduct (etwa 10 Proc. des Säuregemenges) entsteht aus der Resorcylglyoxylsäure durch weitere Oxydation und besitzt die Formel:

$$C_6H_3 < \begin{matrix} O.C_2H_5 \ 1) \\ OH \ 3) \end{matrix}$$
$$|$$
$$COOH.$$

Herzig konnte die Stellung der Carboxylgruppe in Beziehung zu den beiden OH-Gruppen nicht mit Sicherheit ermitteln, er glaubte aber, daß die Säure die Constitution:

COOH
OH—⟨ ⟩—OH

besitze.

v. Kostanecki[1]) stellte die Aethylresorcylsäure synthetisch dar, einerseits durch Oxydation des Monoäthyl-Resacetophenons, andererseits durch Aethylirung der β-Resorcylsäure:

1) ($O.C_2H_5$, OH, $CO.CH_3$) = ($O.C_2H_5$, OH, COOH)   2) (OH, OH, COOH) = (OC_2H_5, OH, COOH)

[1]) v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2305.

Dieſe ſo erhaltene Säure war vollkommen identiſch mit der von Herzig aus Aethylfiſetol dargeſtellten; daraus läßt ſich nun auch die Conſtitution des Fiſetols ganz eindeutig beſtimmen:

OH, OH, $CO.CH_2OH$ — Fiſetol

und

$O.C_2H_5$, OH, $CO.CH_2O.C_2H_5$ — Aethylfiſetol

Dieſer glatte Abbau des Fiſetins ermöglicht es nun, die Conſtitution dieſer Verbindung ſo ſicher feſtzuſtellen, wie dies bei kaum einem anderen Farbſtoff dieſer Reihe wohl der Fall geweſen iſt.

Faßt man alle die aus der Spaltung zu Fiſetol ſich ergebenden Schlüſſe zuſammen [1]), und conſtruirt man aus den beiden Reſten:

$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\CO-\end{cases}$ Reſt der Protocatechuſäure

$C_6H_3\begin{cases}O-\\OH\\CO.CH_2OH\end{cases}$ Reſt des Fiſetols

+ 2 Mol. H_2O, welche zur Abſpaltung dienten, ein Flavonderivat, zu welchem Ringſyſtem man in Anbetracht der großen Analogie mit Quercetin unbedingt gelangt, ſo ergiebt ſich daraus die Conſtitutionsformel des Fiſetins:

HO—, O, C—, OH, OH, C.OH, CO,

: fiſetins nach folgendem Schema vor ſich geht:

H, O, O_2H, $O.C_2H_5$, C_2H_5O, C, OC_2H_5, $C.OC_2H_5$, CO, H_2

= C_2H_5O—, OH, $CO.CH_2(OC_2H_5)$ — Aethylfiſetol + OC_2H_5, OC_2H_5, COOH — Diäthylprotocatechuſäure

[1]) Herzig, Monatsh. f. Chemie 15, 688; v. Koſtanecki, Ber. d. deutſch. chem. Geſ. 28, 2302.

Tetramethylfisetin, $C_{15}H_6O_2(O.CH_3)_4$ [1]). Weiße Nadeln (aus Alkohol), Schmelzpunkt 151 bis 153°.

Tetraäthylfisetin, $C_{15}H_6O_2(O.C_2H_5)_4$. Weiße, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 106 bis 108°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tetraacetylfisetin [2]), $C_{15}H_6O_2(O.CO.CH_3)_4$. Weiße, glänzende Nadeln; Schmelzpunkt aus Alkohol 200 bis 201° (Sch.), aus Eisessig 196 bis 199° (H.), 196 bis 198° (P.). Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Benzol und Essigäther, leicht in Chloroform.

Tetrabenzoylfisetin, $C_{15}H_6O_2(O.CO.C_6H_5)_4$. Feine weiße, verfilzte Krystallnadeln (aus Chloroform-Alkohol), Schmelzpunkt 184 bis 185° (Sch.), 180 bis 181° (P.).

Fisetinsulfosäure, $C_{15}H_9O_6(SO_3H)$ [3]), beim Erwärmen von Tetraalkylfisetin mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Gelbe, bei 300° noch nicht schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün.

Kaliumfisetin, $C_{15}H_9O_6K$, und Natriumfisetin, $C_{15}H_9O_6Na$, werden in Form orangegelber Nadeln beim Versetzen einer alkoholischen Fisetinlösung mit Kalium- bezw. Natriumacetat erhalten (nach Perkin).

Glycosidgerbsäure des Fisetins.

Fustin-Tannid.

Im Fisetholz findet sich der Farbstoff als Glycosidgerbsäure, für welche Schmid [4]) den Namen Fustin-Tannid vorschlägt.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wird das geraspelte Holz mit Wasser ausgekocht, das Extract mit Bleiacetat von Verunreinigungen befreit, worauf das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat eingeengt wird. Durch Sättigen mit Kochsalz wird die Hauptmenge der Gerbsäure ausgefällt; durch Extrahiren des Filtrates mit Essigäther erhält man das Tannid, welches zum Zwecke der Reinigung nochmals in Wasser aufgelöst und nach dem Sättigen der Lösung mit Kochsalz mit Essigäther ausgezogen wird. Es krystallisirt in langen, gelblichweißen Nadeln, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich oberhalb 200°. Mit Säuren oder Alkalien erwärmt, liefert es neben braunen Zersetzungsproducten direct Fisetin.

Glycosid des Fisetins.

Fustin.

Löst man das Fustin-Tannid in wenig heißem Eisessig auf, so scheidet sich, wenn man diese Lösung nach Zusatz von etwas Wasser längere Zeit in flachen Gefäßen an der Luft stehen läßt, eine weiße krystallinische Masse ab,

[1]) Schmid, l. c.; Herzig, l. c. — [2]) Schmid, l. c.; Perkin, Journ. chem. soc. 69, 1303. — [3]) Herzig, Monatsh. f. Chemie 17, 421. — [4]) Schmid, l. c.

während die Mutterlauge eine braune Färbung annimmt und die Reaction der Sumachgerbsäure zeigt. Das Ausgeschiedene ist das Glycosid des Fisetins, das Fustin; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heißem Wasser erhält man es in Form gelblichweißer, feiner silberglänzender Nädelchen vom Schmelzpunkt 218 bis 219°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und verdünnten Alkalien, wenig in Aether. Es reducirt alkalische Kupfer- oder Silberlösung erst in der Hitze.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zu Fisetin und einem Zucker gespalten; über die Natur dieses letzteren ist noch nichts bekannt [1]).

Das Fisetholz wurde früher in den Seidenfärbereien zur Erzeugung brauner Farben angewendet, es wird aber jetzt nur noch in ganz beschränktem Maße in der Wollfärberei für Orange oder Scharlach benutzt. Die damit erzielten Färbungen sind zwar ziemlich walk- und seifenecht, aber außerordentlich lichtunecht.

Die Wolle, die mit ziemlich großen Mengen Kaliumbichromat gebeizt wurde, wird mit Fisetholz in getrenntem Bade röthlichbraun gefärbt, rother als mit irgend einem anderen natürlichen gelben Farbstoffe, mit Ausnahme der Gelbbeeren.

Auf Thonerdebeize wird eine gelbliche Lederfarbe erzeugt, auf Zinnchlorürbeize ein schönes Orangeroth, man verfährt hier ungefähr so wie mit Quercitron resp. Flavin, nur muß etwa 20 bis 40 Proc. Fisetholz angewendet werden.

Außer zum Färben von Wolle wird oder wurde Fisetholz noch zum Färben von Leder gebraucht.

Unter dem Namen „Cotinin“ wurde vor einiger Zeit ein Präparat von der Firma Nowak u. Benda in Prag in den Handel gebracht [2]). Fisetholz wurde mit ganz verdünnter Sodalösung ausgezogen, das Extract auf das specif. Gew. 1,0411 eingedampft und erkalten gelassen. Die anfangs klare Lösung trübt sich und scheidet reichliche Mengen Farbstoff ab, dieser bildet im getrockneten Zustande das Cotinin.

Import von Fisetholz nach Hamburg:

1896	35 Tonnen
1897	65 „
1898	45 „

Chinesische Gelbbeeren, „Waifa“ oder Hoaï-hoa.

Das unter dem Namen Chinesische Gelbbeeren, Waifa oder Hoaï-hoa bekannte, früher auch in Europa angewandte chinesische Farbmaterial be-

[1]) Schmid vermuthet, daß wegen der großen Aehnlichkeit des Fisetins mit dem Quercetin und des Fustins mit dem Quercitrin dieser Zucker Isodulcit sei. (Er wurde nur in Form eines süßen Syrups erhalten.) Die Zusammensetzung des Fustins wäre in diesem Falle $C_{21}H_{22}O_{11}$, die Analysen von Schmid stimmen aber nicht auf diese Formel, sondern eher auf $C_{21}H_{17}O_{8}$. — [2]) D. R.-P. Nr. 2552 vom 14. October 1877.

steht hauptsächlich aus den getrockneten unentwickelten Blüthenknospen der Sophora japonica L. (Papilionaceae), eines großen, im nördlichen China heimischen Baumes, der auch in Frankreich und in Deutschland angebaut wurde.

Die Chinesen benutzen diese „Gelbbeeren" zum Gelbfärben von mit Alaun präparirter Seide.

Stein[1]) fand, daß in der Sophora japonica ein Glycosid des Quercetins vorhanden ist, und zwar daß dasselbe identisch ist mit dem Rutin.

Dieses Rutin ist im Jahre 1842 von Weiß[2]) in den Blättern der Gartenraute (Ruta graveolens) entdeckt worden (durch Auskochen der getrockneten Pflanze mit gewöhnlichem Essig, es scheidet sich das Rutin nach längerem Stehen des Decoctes aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure und aus Alkohol gereinigt). Von Bornträger[3]) wurde das Rutin und eine Bleiverbindung desselben analysirt.

Einige Zeit später fanden Rochleder u. Hlasiwetz[4]) diese Substanz in den Cappern (den Blüthenknospen von Capparis spinosa) und Schunck[5]) in den Blättern des gewöhnlichen Buchweizens (Polygonum fagopyrum).

Hlasiwetz[6]) kam, als er kurz darauf die Spaltung des Rutins beim Kochen mit Säuren zu Quercetin und Zucker beobachtete, zu der in der Folge allgemein angenommenen Ansicht, es sei das Rutin identisch mit dem Quercitrin.

Wenn nun auch von diesem Forscher die Glycosidnatur des Rutins erkannt worden war, so zeigten doch Zwenger und Dronke[7]) einige Jahre nachher, daß das Rutin eine andere Zusammensetzung haben müsse, als das Quercitrin, denn während im letzteren auf 1 Mol. Quercetin 1 Mol. Zucker komme, sei das Verhältniß im Rutin: 1 Mol. Quercetin zu 2 Mol. Zucker.

Das Rutin kann aus einer der genannten Pflanzen bezw. Drogen durch Ausziehen mit Wasser oder Alkohol gewonnen werden, zweckmäßig geht man von der Sophora japonica aus[8]).

Man kocht das Material mit Wasser aus, aus dem colirten Filtrat krystallisiren beim Erkalten gelbe Nadeln; man reinigt sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser (nach Schunck).

Das Rutin bildet feine, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln; sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das bei 130° entweicht. Es löst sich wenig in kaltem, leicht aber in kochendem Wasser und in Alkohol, in Aether ist es unlöslich.

Die Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt, Fehling'sche Lösung wird nicht, ammoniakalische Silberlösung leicht reducirt.

An der Hand einer genauen Untersuchung hat Schunck[9]) die Zusammensetzung des Rutins endgültig festgestellt. Zunächst zeigt er, daß Förster[10])

[1]) Stein, Journ. f. prakt. Chem. 58, 399; 85, 351; 88, 280. — [2]) Weiß, Chem. Centralbl. 1842, S. 903. — [3]) Bornträger, Ann. Chem. Pharm. 53, 385. — [4]) Rochleder und Hlasiwetz, ibid. 82, 197. — [5]) Schunck, Manchester Memoirs, 2. Ser., 15, 122 (1858). — [6]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 96, 123. — [7]) Zwenger und Dronke, ibid. 123, 145; vergl. auch Husemann (Pflanzenstoffe, 1871), der die Ansicht von Zwenger und Dronke adoptirt hat. — [8]) Vergl. auch: Spieß und Sostmann, Arch. Pharm. [2] 122, 75. — [9]) Schunck, Journ. chem. soc. 53, 262; 67, 30. — [10]) Förster, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 214.

sich getäuscht hat, als er das Glycosid der Sophora japonica für verschieden von Rutin und den Farbstoff daraus für nicht identisch mit Quercetin erklärte, Förster's „Sophorin" und „Sophoretin" sind nichts anderes als Rutin und Quercetin.

Dann hat Schunck durch exacte Analysen nachgewiesen, daß die Zusammensetzung des krystallisirten Rutins durch die Formel $C_{27}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ ausgedrückt wird, und daß die Spaltung mit Säuren nach folgender Gleichung verläuft:

$$\underset{}{C_{27}H_{32}O_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose}}{2C_6H_{14}O_6}.$$

Rutin ist also ein Glycosid von 1 Mol. Quercetin und 2 Mol. Rhamnose.

Farbstoff des sicilianischen Sumach.

Der „sicilianische Sumach", ein geschätzter Gerbstoff, besteht aus den getrockneten und gepulverten Blättern von Rhus coriaria (Therebinthaceae).

Schon Chevreul[1]) hat auf einen darin enthaltenen gelben Farbstoff aufmerksam gemacht. Löwe[2]) untersuchte später diesen Sumach, identificirte den darin enthaltenen Gerbstoff mit Gallussäure, den von Chevreul entdeckten gelben Farbstoff aber mit Quercitrin bezw. Quercetin.

Doch zeigten kürzlich A. G. Perkin und Allen[3]), daß Löwe sich geirrt hat, denn der gelbe Farbstoff ist der gleiche, der auch in Myrica nagi aufgefunden wurde, nämlich Myricetin (Oxyquercetin).

Eine wässerige Auskochung von sicilianischem Sumach (1 kg) wird mit einer Lösung von 55 g Bleiacetat versetzt, wodurch der ganze Gerbstoff als Bleilack ausfällt. Aus dem Filtrat wird sodann durch mehr Bleiacetat die Bleiverbindung des Myricetins abgeschieden und daraus der Farbstoff selbst durch Zersetzen mit Schwefelsäure, Extrahiren mit Aether u. s. w. erhalten. Das Myricetin scheint in freiem Zustande, nicht als Glycosid in der Pflanze vorhanden zu sein.

Der Gerbstoff des sicilianischen Sumach ist, wie Löwe schon feststellte, Gallussäure bezw. Gallotannin. Dieser Sumach erzeugt auf chromgebeizter Wolle ein helles Oliv, auf Thonerde ein Olivgelb und auf Zinn ein helles Gelb, doch sind die Färbungen im Vergleich zu den mit den eigentlichen gelben Farbstoffen der Quercitronreihe erhältlichen sehr schwach.

Die Farbstoffe des Quebrachoholzes.

Das Holz von Quebracho colorado, eines in den nördlichen Theilen der argentinischen Republik wachsenden Baumes, ist das bekannte Gerbmaterial „Quebracho", das in großen Mengen in der Lederfabrikation angewendet wird, da es 20 bis 25 Proc. Gerbstoff (darunter nach Jean[4])

---

[1]) Chevreul, Watt's Dict. Chem. 1874, 5, 614. — [2]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, 127. — [3]) A. G. Perkin und Allen, Journ. chem. soc. 69, 1299. — [4]) Jean, Bull. de la soc. chim. de Paris 33, 6 (1880).

15,7 Proc. eines von dem gewöhnlichen verschiedenen Tannins) hat. Ferner soll es nach Arnaudon[1]) einen gelben Farbstoff enthalten.

A. G. Perkin und Gunnell[2]) haben einen Quebrachoextract näher untersucht. Sie kochten 1,5 kg Extract mit 1,5 kg Wasser, dem 350 ccm Schwefelsäure zugefügt waren, filtrirten von ausgeschiedenen schwarzen theerigen Massen und extrahirten das Filtrat mit Aether. Der Aetherrückstand konnte durch Behandeln mit wenig kochendem Alkohol in einen in Alkohol schwerer und einen leichter löslichen Theil geschieden werden.

Die leichter lösliche Substanz war, wie aus den Eigenschaften des Acetyl- und Benzoylderivates, sowie aus den bei der Kalischmelze entstehenden Producten hervorging: Fisetin (in einer Ausbeute von 1,3 bis 1,5 g), das vorher nur im Holze von Rhus cotinus aufgefunden worden war.

Die in Alkohol schwerer lösliche Substanz war Ellagsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$ oder $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$, die schon von Löwe[3]) im Divi-divi und in den Myrabolanen, von Wöhler und Merklin[4]) in orientalischen Benzoaren, ferner von Anderen in verschiedenen Gerbmaterialien aufgefunden worden ist.

Sie findet sich vermuthlich in Form einer Tanninverbindung im Holze, durch Kochen mit Säure wird diese gespalten. In der That wurden schließlich noch (aus dem Wasser, mit welchem das ausgeschiedene Gemisch von Fisetin und Ellagsäure gewaschen worden war) reichliche Mengen Gallussäure erhalten.

Farbstoff des Cap-Sumach.

Die Blätter von Colpoon compressum (Osyris compressa, Fusanus compressus, Thesium colpoon sind Synonyma) werden unter dem Namen „Cap-Sumach" als Gerbstoff benutzt. Der Busch wächst in den Bergen von Südafrika, wo er eine Höhe von 6 Fuß erreicht; das Gerbmaterial ist dort auch unter dem holländischen Namen „Pruiim-bast" bekannt. Er enthält etwa 23 Proc. Gerbstoff und giebt mit Eisensalzen schwarzgrüne Färbungen. A. G. Perkin[5]), dem wir eine Untersuchung dieser Droge verdanken, extrahirte zuerst daraus mit Aether Chlorophyll und Wachs, dann wurde mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat stark concentrirt, in Wasser gegossen und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verjagen des Aethers schieden sich gelbe Krystalle aus, sie wurden mit Aether, Chloroform und verdünntem Alkohol gewaschen, aus Alkohol und schließlich aus Wasser umkrystallisirt.

Der so erhaltene Körper krystallisirt in glänzenden, blaßgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 185°, er ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzgrün gefärbt. Bleiacetat giebt eine orangegelbe Fällung.

---

[1]) Arnaudon, Watt's Dict. Chem. 8, 1732. — [2]) A. G. Perkin und Gunnell, Journ. chem. soc. 69, 1303. — [3]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 14, 40. — [4]) Wöhler und Merklin, Ann. Chem. Pharm. 55, 129. — [5]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 71, 1131.

Alkalien lösen mit orangegelber Farbe.

Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{30}O_{17}$, sie ist ein Glycosid von Quercetin und 2 Mol. Glucose (dieselbe wurde durch ihr Osazon nachgewiesen), da sie durch Kochen mit verdünnter Säure in dem Sinne der Gleichung:

$$\underset{}{C_{27}H_{30}O_{17}} + 2H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Glucose}}{2C_6H_{12}O_6}$$

gespalten wird.

Der Entdecker schlägt vor, dieses neue Glycosid „Osyritrin" (von Osyris compressa) zu nennen. Der Gerbstoff des Cap-Sumach ist ein Tanninglycosid, beim Schmelzen mit Kali liefert er Protocatechusäure. Auf gebeizter Wolle wurden mit Cap-Sumach folgende Färbungen erhalten:

Auf Chrom	kräftiges Chamois,
„ Thonerde	helles Orangegelb,
„ Zinn	helles Gelb,
„ Eisen	helles Grünschwarz.

Gelber Farbstoff des Gambir-Catechu [1]).

Der wässerige Auszug des Gambir-Catechu (von Ungarico gambir) gab beim Kochen mit Schwefelsäure Quercetin, wie schon von Löwe [2]) gefunden worden war.

Gelber Farbstoff des Acacia-Catechu [1]).

Aus 400 g Catechu wurden durch kaltes Wasser 0,05 g Quercetin ausgezogen.

Farbstoff des Venetianischen Sumach [1]).

Die Blätter von Rhus cotinus (Venetianischer Sumach) enthalten nicht, wie Löwe angiebt, Quercetin, sondern Myricetin.

Gelber Farbstoff von Rhus rhodanthema [3]).

Rhus rhodanthema (Anacardiaceae) ist ein in Neu-Südwales wachsender, 70 bis 80 Fuß hoher Baum. Das Holz desselben enthält Fisetin und ein Glycosid des Fisetins, $C_{36}H_{30}O_{16}$, das in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 215 bis 217° (unter Zersetzung) schmilzt, und in kochendem Wasser leicht löslich ist. Es wird durch Säuren nur sehr schwer gespalten und dürfte mit dem Fustin nicht identisch sein.

Die mit Rhus rhodanthema erhaltenen Ausfärbungen unterscheiden sich wesentlich von den mit Fisetholz (Rhus cotinus) erzeugten, sie sind vor Allem heller wie diese.

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 71, 1135. — [2]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, 134. — [3]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 71, 1194.

Farbstoff aus Rumex obtusifolius[1].

Die Kelchblätter, welche die Samen von Rumex obtusifolius (Polygonaceae) umgeben, enthalten eine kleine Spur von Quercetin (0,1 g aus 2 kg), es ist das sehr bemerkenswerth, da manche Rumexarten in ihren Wurzeln Derivate des Methylanthrachinons haben.

Gelbe Farbstoffe der Verfälschungen des Sicilianischen Sumach[2].

Der Sicilianische Sumach (die Blätter von Rhus coriaria) wird außerordentlich durch Vermischen mit Theilen anderer Pflanzen verfälscht, besonders mit den Blättern von Pistacia lentiscus, Ficus carica, Ailanthus glandulosa, Tamaris africana u. s. w.

1. Pistacia lentiscus. Pistacia lentiscus (Anacardiaceae) ist ein etwa 20 Fuß hoher, immergrüner Baum, der hauptsächlich auf Cypern sehr häufig ist und dort „Shinia" heißt. Sein Harz ist das unter dem Namen „Mastic" oder „Mastick" bekannte Product. Die Blätter dieser Pistacie werden in Lyon zur Seidenfärberei benutzt; große Mengen davon werden nach Sicilien verschifft und dienen dort zum Theil zur Verfälschung des Sumachs.

Aus einem wässerigen Decoct dieser Blätter konnte (durch das Bleisalz) Myricetin erhalten werden, weiter sind dann zwei Gerbstoffe vorhanden, der eine, der in Essigäther löslich ist und bei der Zersetzung mit Säuren Gallussäure giebt, ist Gallusgerbsäure, der andere, unlösliche, giebt bei der Kalischmelze Essigsäure, Phloroglucin und Gallussäure, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure einen rothen Farbstoff, der den Anhydriden der Catechugerbstoffe ähnlich ist.

Obgleich die Droge ein werthvolles Gerbmaterial vorstellt, so kann sie doch nicht für die gleichen Zwecke wie Sumach gebraucht werden, wenn ein helles Leder verlangt wird.

2. Tamaris africana. Die Blätter und Stengel von Tamaris africana (Tamaricaceae), in Sicilien „Bruca" genannt, dienen ebenfalls zum Verfälschen des Sumachs. Sie enthalten Ellagsäure und einen gelben Farbstoff, $C_{16}H_{12}O_7$, der gebeizten Kattun wie Quercetin anfärbt.

3. Tamaris gallica. In Tamaris gallica, einer Pflanze Cyperns, findet sich neben Ellagsäure und Gallussäure der gleiche gelbe Farbstoff wie in Tamaris africana. Er enthält eine Methoxylgruppe, giebt ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat vom Schmelzpunkt 189 bis 191° und geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Quercetin über; bei der Kalischmelze giebt er Protocatechusäure und Phloroglucin.

Es liegt demnach hier ein Monomethyläther des Quercetins vor, isomer, aber nicht identisch mit Rhamnetin und Isorhamnetin, da er in Alkohol viel leichter löslich ist.

[1] A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 71, 1194. — [2] A. G. Perkin und Wood, ibid. 73, 374.

4. Ailanthus glandulosa. Ailanthus glandulosa (Simarubeae), ein schöner, in Indien und China heimischer Baum, in Europa in Gärten und Anlagen cultivirt: „Götterbaum", besitzt in seinen großen vielpaarig gefiederten Blättern Quercetin, Ellagsäure und Gallotannin. Obwohl sie 11,2 Proc. Gerbstoff enthalten, sind sie zum Gerben doch nicht verwendbar, da sie die Haut nur tief färben, ohne sie zu gerben.

5. „Broachblätter". Ein in Südafrika zum Ersatz für Cap-Sumach gebrauchtes Material, die Blätter eines kleinen Strauches (er ist botanisch noch nicht bestimmt), der an denselben Standorten wächst wie der Cap-Sumach (Colpoon compressum), enthält eine kleine Menge eines gelben Farbstoffes, der in glänzenden Nadeln krystallisirt und sich in verdünnter Pottaschelösung mit tief grüner Farbe löst. Da er ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 188 bis 190° giebt und bei der Kalischmelze Protocatechusäure und Phloroglucin, so ist er vermuthlich identisch mit dem in Arctostaphylos uva ursi entdeckten Körper.

6. Galläpfel von Pistacia terebinthus. Diese Gallen enthalten Myricetin.

7. Gambuzzo. Gambuzzo werden in Sicilien die dünnen Stengel genannt, die von der Hauptwurzel von Rhus coriaria auswachsen; zu Pulver zerrieben, werden sie dem Sumach zugesetzt. Sie enthalten Myricetin und Gallotannin.

8. Ficus carica. In den Blättern der gewöhnlichen Feige findet sich eine kleine Spur eines Farbstoffes, der mit Alaun gebeizte Baumwolle gelb anfärbt, vielleicht Quercetin. Gallotannin ist in den Blättern nicht vorhanden.

Farbstoff der Blätter von Arctostaphylos uva ursi [1]).

Die Blätter der Bärentraube sind schon von Kawaller [2]) untersucht worden, er fand darin neben Arbutin und Gallussäure ein Glycosid, das Ericolin, $C_{34}H_{56}O_{21}$.

A. G. Perkin entdeckte in den Bärentraubenblättern einen gelben Farbstoff, $C_{15}H_{10}O_7$, der in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt.

Mit Essigsäureanhydrid liefert er ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 188 bis 190°.

Wie Quercetin giebt der Farbstoff beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protocatechusäure, er unterscheidet sich aber von ihm dadurch, daß er sich in Alkalien mit tiefgrüner Farbe löst; es rührt dies nicht von einer Verunreinigung her, denn die aus der Acetylverbindung regenerirte Substanz zeigt dieses Verhalten ebenfalls.

Es finden sich ferner Gallotannin und Ellagitannin in der Pflanze.

---

[1]) A. G. Perkin, Proc. chem. soc. 1897/98, 193, 104. — [2]) Kawaller, Jahresber. 1852, S. 685.

Farbstoff von Eucalyptus macrorhyncha.

Eucalyptus macrorhyncha (F. v. M.) (Myrtaceae) ist der „Stringy bark tree" von Neu-Südwales und Victoria (Australien), der dort eine Höhe von 200 Fuß erreicht und an seiner rothen, dicken, faserigen Rinde und den charakteristischen Früchten leicht von anderen Eucalyptusarten unterschieden werden kann.

Die Blätter dieses Baumes enthalten einen gelben Farbstoff (bis zu 10 Proc.), das Myrticolorin, dasselbe ist von H. G. Smith [1]) eingehend untersucht worden.

Myrticolorin, $C_{27}H_{28}O_{16}$.

Das Rohproduct [2]) wird mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt, darauf, zur Befreiung von Fett, Chlorophyll, Wachs u. s. w. im Soxhlet mit Aether extrahirt und in kochendem Alkohol aufgenommen (zur Trennung von unorganischen Salzen). Der Alkohol wird größtentheils verjagt und der Rückstand in Wasser gegossen, das nach einiger Zeit sich ausscheidende Product ist nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Wasser rein.

Es stellt dann ein hellgelbes, in kaltem Wasser schwer, in heißem nicht besonders leicht lösliches Pulver vor, die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzgrün gefärbt, durch Bleiacetat gelb.

In Alkalien löst sich Myrticolorin mit orangegelber Farbe. Erhitzt, beginnt es bei 179° zu schmelzen und bildet bei 185° eine dicke, dunkelbraune, syrupöse Flüssigkeit.

Dieses Glycosid hat (bei 130° getrocknet) die Zusammensetzung $C_{27}H_{28}O_{16}$, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten in Quercetin und einen Zucker, der, nach seinem Verhalten zu schließen (Schmelzpunkt des Osazons bei 190°, Reduction von Fehling'scher Lösung u. s. w.), wahrscheinlich Galactose ist.

Die Hydrolyse verläuft deswegen vermuthlich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Myrticolorin}}{C_{27}H_{28}O_{16}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Galactose}}{2\,C_6H_{12}O_6},$$

was mit der bei der Spaltung auftretenden Menge Quercetin gut übereinstimmt.

Das Myrticolorin gleicht in allen seinen Eigenschaften sehr dem von A. G. Perkin im Cap-Sumach entdeckten Osyritrin.

Farbstoff der Viola tricolor.

Im gewöhnlichen Ackerstiefmütterchen, Viola tricolor var. arvensis, hat Mandelin [3]) neben Salicylsäure einen Farbstoff aufgefunden;

[1]) H. G. Smith, Journ. chem. soc. 73, 697. — [2]) Es findet sich nicht angegeben, wie dasselbe aus den Eucalyptusblättern isolirt wird. — [3]) Mandelin, Jahresber. 1883, S. 1369.

da er in demselben ein Glycosid des Quercetins erkannte, nannte er ihn Violaquercitrin. Es krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln.

Bei der Spaltung mit Säuren zerfällt das Violaquercitrin in Quercetin und Glucose, wofür Mandelin die Gleichung:

$$\underset{\text{Violaquercitrin}}{C_{42}H_{42}O_{24}} + 5\,H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{24}H_{16}O_{11}} + \underset{\text{Glucose}}{3\,C_6H_{12}O_6}$$

aufstellt.

Nach A. G. Perkin [1]) muß, unter Zugrundelegung der neuen Quercetinformel, diese Gleichung bezw. die Formel des Violaquercitrins umgeformt werden zu:

$$C_{21}H_{20}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{12}O_6$$

oder:

$$\underset{\text{Violaquercitrin}}{C_{27}H_{26}O_{15}} + 4\,H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Glycose}}{2\,C_6H_{12}O_6},$$

die zweite Formel hat die größere Wahrscheinlichkeit für sich.

Farbstoff der Zwiebelschalen.

Die Schalen der gewöhnlichen Zwiebel, Allium cepa, sind früher vielfach in Deutschland zum Färben von Wolle, Leinen und Baumwolle benutzt worden, besonders in der Hausindustrie; mit Alaun zusammen ausgefärbt, gaben sie ein gutes Gelbbraun. Jetzt werden sie immer noch zum Färben der Ostereier gebraucht, der Kalk der Eierschalen spielt dabei die Rolle der Beize.

A. G. Perkin und Hummel [2]) haben die interessante Entdeckung gemacht, daß die Zwiebelschalen Quercetin enthalten, etwa 1,3 Proc., und zwar, wie es scheint, in freiem Zustande, nicht als Glycosid. Es läßt sich mit kochendem Wasser ausziehen.

Färbt man mit Zwiebelschalen gebeizten Kattun, so erhält man auf Thonerde ein schönes kräftiges Gelb, und auf Eisen ein schwärzliches Olivengrün.

Farbstoff der Blüthen von Crataegus oxyacantha.

Aus den Blüthen des Weißdornes haben A. G. Perkin und Hummel [1]) auf eine ähnliche Weise, wie bei der Untersuchung des Quebrachoholzes verfahren wurde, Quercetin isolirt, es ist allerdings nur in kleiner Menge vorhanden. Der rohe Farbstoff wurde zuerst mit Chloroform gewaschen, im Chloroformfiltrate fand sich eine in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 177 bis 178° schmelzende Substanz, vielleicht Veratrumsäure.

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 71, 1134. — [2]) A. G. Perkin und Hummel, Journ. chem. soc. 69, 1295.

Chrysin, $C_{15}H_{10}O_4$.

1,3-Dioxy-Flavon.

Das Chrysin wurde von Piccard [1]) in den Pappelknospen entdeckt und einer sehr genauen experimentellen Untersuchung unterworfen. Das Chrysin findet sich in den mit einem gelben, klebrigen Harze versehenen Knospen verschiedener Populus-Arten, wie z. B. Populus pyramidalis, P. nigra, und besonders reichlich in der nordamerikanischen Art P. monolifera s. balsamifera, deren frische Herbst- oder Winterknospen gegen 1/4 Proc. ihres Gewichtes reines Chrysin enthalten. Zur Gewinnung des Chrysins wird folgendermaßen verfahren:

Der alkoholische Extract von 100 Gewthln. frischer Knospen wird mit 12 Thln. Bleiacetat in alkoholischer Lösung bei 70° versetzt, am anderen Tage vom gelblichbraunen, schlammigen Niederschlage filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, worauf der Alkohol abdestillirt wird. Das zurückbleibende schwere, dickflüssige Harz wird nach dem Abgießen der überstehenden, stark essigsauren, wässerigen Flüssigkeit wieder in heißem Alkohol aufgelöst, es scheidet sich dann, wenn das richtige Verhältniß des Bleizuckers getroffen wurde, nach einigen Tagen die Hauptmenge des Chrysins in Form eines gelben, krystallinischen Breies ab.

Zur Reinigung wird die rohe Verbindung zunächst zur Entfernung von wachsartigen Fetten, Harzen und Schwefel mit wenig kochendem Alkohol, dann mit Aether und mit Schwefelkohlenstoff behandelt; kochendes Wasser entzieht Salicin und Populin, und von kochendem Benzin wird das weiter unten zu beschreibende Tectochrysin aufgenommen. Dann wird auf 275° (zum Schmelzen) erhitzt, wodurch verschiedene Verunreinigungen verkohlt werden. Das Product wird nun in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung versetzt, wodurch ein flockiger Niederschlag entsteht, der alle fremden Farbstoffe niederschlägt; das Filtrat davon wird mit Schwefelwasserstoff entbleit.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols krystallisirt man das zurückbleibende Chrysin zweimal aus Alkohol um.

Das Chrysin krystallisirt in hellgelben, millimeterlangen, dünnen, glänzenden Krystalltafeln, die bei 275° schmelzen, auf höhere Temperatur erhitzt, in feinen Nadeln sublimiren. In heißem Alkohol, Eisessig und Anilin ist es ziemlich leicht löslich, schwer in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, ganz unlöslich in Wasser. In Alkalien löst es sich ohne Veränderung auf mit intensiv gelber Farbe, ebenso in Ammoniak, aus welcher Lösung Baryum- und Calciumchlorid chromgelbe Salze ausfällen. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Chrysinlösung eine schmutzig violette Färbung.

Mit den Halogenen in geeigneter Weise behandelt, entstehen Dichlor-, Dibrom-, Dijodchrysin, mit Salpetersäure eine Dinitroverbindung.

---

[1]) Piccard, Schweiz. polyt. Zeitschr. 1864, Bd. IX, S. 137; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 884, 1160; 7, 888, 1485; 10, 176.

Aus der Analyse des Farbstoffes selbst sowie seiner Derivate wurde für das Chrysin die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ abgeleitet, die auch jetzt, nachdem die Natur dieses Körpers aufgeklärt ist, vollkommen den Thatsachen entspricht. Um die Constitution dieser interessanten Substanz zu ergründen, hat Piccard die Spaltungsproducte derselben eingehend studirt. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, wird Chrysin vollständig und glatt aufgespalten zu Acetophenon, das mit den Wasserdämpfen abdestillirt, und zu Benzoësäure, Essigsäure und Phloroglucin, welche an Kali gebunden bleiben. Diese Zersetzung erfolgt demnach nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chrysin}}{C_{15}H_{10}O_4} + 3\,H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2},$$

während das nur in sehr geringer Menge auftretende Acetophenon in Folge einer secundär verlaufenden Aufspaltung entstanden ist, immerhin „giebt dasselbe einen Wink für die Existenz einer intimeren Bindung der beiden Säureradicale: Acetyl und Benzoyl".

Es lassen sich ferner nur Monoalkylverbindungen des Chrysins erhalten, und da diese in Alkalien unlöslich sind, so war Piccard der Meinung, es sei im Chrysin nur ein freies Hydroxyl vorhanden. Dies alles führte ihn zu der Annahme, es sei das Chrysin zu betrachten als ein Phloroglucin, in welchem ein Hydroxylwasserstoff durch Benzoyl, ein zweiter durch Acetyl ersetzt sei, weniger 1 Mol. H_2O:

$$C_6H_3\begin{cases} O.CO.C_6H_5 \\ O.CO.CH_3 \\ OH \end{cases} - H_2O.$$

Vor Kurzem ist das Studium des Chrysins von v. Kostanecki[1]) wieder aufgenommen worden. Er wies darauf hin, daß sich aus den Spaltungsproducten des Chrysins ein Flavonderivat construiren lasse, vorausgesetzt, daß in ihm zwei Hydroxyle angenommen werden. In der That enthält auch das Chrysin zwei OH-Gruppen, trotzdem es nur Monoalkylverbindungen liefert, indem hier eine vollkommene Analogie mit anderen Oxyxanthonen und Flavonen, wie Euxanthon, Gentiseïn, Fisetin u. s. w. vorliegt. Die zweite Hydroxylgruppe steht im Benzolkern in ortho-Stellung zur CO-Gruppe und wird in Folge dessen nicht alkylirt. Löst man eine Chrysinalkylverbindung in Alkohol und setzt Natronlauge hinzu, so erhält man ein intensiv gelbes, in kochendem Wasser ganz unlösliches Salz.

Ferner entsteht beim Acetyliren ein Diacetyl-Chrysin und aus den Alkylverbindungen Monoacetylchrysinäther.

Da das Auftreten von Acetophenon bei der Kalispaltung für die Präexistenz einer Kohlenstoffkette, wie sie in der Benzoylessigsäure vorhanden ist, spricht, so gelangt man zuvörderst zu zwei Chrysinformeln:

---

[1]) v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2901.

I. (Formelbild: OH, O, CO, C—C_6H_5, OH)

m-Dioxy-β-Phenylcumarin.

II. (Formelbild: OH, O, CO, OH)

1,3-Dioxyflavon.

Daß Formel I. auszuschließen ist, ergab sich aus dem Vergleiche mit direct synthetisch dargestelltem m-Dioxy-β-Phenylcumarin[1]), welches ganz andere Eigenschaften als Chrysin besitzt. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, daß das Chrysin nach Formel II. zusammengesetzt und als Dioxyflavon aufzufassen ist, und die Spaltung vermittelst Kalilauge wird dann durch die Formelbilder veranschaulicht:

I. (Formelbild: H C, O [H], [O_2H], OH C, C, C—C_6H_5, HC, C, CH [H_2], C [H], CO, OH, [O H]) $+ 3\,H_2O$

$=$ Phloroglucin (OH, OH, OH) $+$ C_6H_5COOH, Benzoësäure; CH_3COOH, Essigsäure.

II. (Formelbild: O [H], OH, C [O] C_6H_5, CH [H_2], [H], OH, CO, [O]) $+ 2\,H_2O$

$=$ Phloroglucin (OH, OH, OH) $+$ $C_6H_5CO.CH_3$, Acetophenon; CO_2, Kohlensäure.

[1]) v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2906.

Methylchrysin, Tectochrysin, $C_{15}H_9O_3 . OCH_3$. Das Monomethylchrysin ist von Piccard ebenfalls in den Pappelknospen aufgefunden worden. Es läßt sich leicht vom Chrysin trennen, da es in Benzin bedeutend leichter löslich ist, wie jenes; man erhält es aus einer solchen Lösung in großen, schwefelgelben klinorhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 163° (wegen des bedeutend niedrigeren Schmelzpunktes hat es den Namen Tectochrysin erhalten, von τηκτός, schmelzbar).

Das Tectochrysin erwies sich als vollkommen identisch mit einem aus Chrysin durch Methylirung erhaltenen Methylchrysin.

Aethylchrysin, $C_{15}H_9O_3 . OC_2H_5$. Lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 146°.

Isoamylchrysin, $C_{15}H_9O_3 . O . C_5H_{11}$. Dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 125°.

Alle Alkylchrysine sind in Chloroform, im Gegensatz zur Muttersubstanz, äußerst leicht löslich.

Dibromchrysin, $C_{15}H_8O_4 . Br_2$. Entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Chrysinlösung mit Brom. Seideglänzende, hellgelbe, verfilzte Nadeln.

Dijodchrysin, $C_{15}H_8O_4J_2$. Wie das Bromderivat dargestellt. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei 100°.

Dinitrochrysin[1]), $C_{15}H_8O_4(NO_2)_2$. Wird erhalten beim Auflösen von Chrysin in kalter, sehr concentrirter Salpetersäure oder durch Kochen mit einer Säure vom specif. Gew. 1,35. Leicht löslich in kochendem Eisessig und Anilin, schwer in Alkohol, Aether, Benzin. Hellrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 272°. Es löst sich leicht in Alkalien, die Salze sind orangeroth gefärbt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130 bis 135° entsteht ein Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 229° (gelbe Nadeln).

Diacetylchrysin, $C_{15}H_8O_2(OC_2H_3O)_2$. Entsteht beim Kochen von Chrysin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Krystallisirt aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 185° [2]).

Acetyltectochrysin, $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OC_2H_3O)$. Weiße, glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 149°.

Chrysin giebt, im Gegensatz zu den anderen Flavonabkömmlingen, keine Verbindungen mit Schwefelsäure oder Halogenwasserstoffsäuren [3]).

Disazobenzolchrysin, $C_{15}H_8O_4(C_6H_5N_2)_2$. Beim Vermischen einer schwach alkalischen Chrysinlösung mit Diazobenzolsulfat entsteht ein gelatinöser, orangerother Niederschlag, der, nach dem Auskochen mit Alkohol, aus einem Gemisch von Alkohol und Nitrobenzol umkrystallisirt wird [4]).

Disazobenzolchrysin bildet feine, orangerothe Nadeln, die unter Zersetzung bei 251 bis 252° schmelzen und in Alkalien unlöslich sind.

Diese Verbindung läßt sich nicht acetyliren, enthält also keine freien Hydroxylgruppen mehr.

---

[1]) Vergl. auch Darier, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 21. — [2]) v. Kostanecki, l. c. — [3]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 69, 1439. — [4]) Derselbe, ibid. 73, 666.

Das Disazobenzolchrysin färbt ungebeizte Wolle orange, mit Chrom gebeizte Wolle rothorange.

Das Chrysin selbst erzeugt auf gebeizter Wolle folgende Färbungen (nach Perkin[1]):

Auf Thonerdebeize:	Helles, schwaches Gelb.
„ Chrombeize:	Schwaches Gelborange.
„ Eisenbeize:	Helles Chocoladebraun.

Die Färbungen sind sehr ähnlich denjenigen des Apigenins, nur etwas schwächer.

Gebeizte Baumwolle[2]) wird durch Chrysin nur sehr wenig gefärbt, man erhält auf Thonerde ein ganz blasses Schwefelgelb (Creamgelb), auf Eisen ein schwaches Kastanienbraun, Chrombeize wird gar nicht angefärbt.

Farbstoff des Petersilienkrautes.

Apigenin.

Aus dem Kraute der Petersilie (Apium petroselinum) ist zuerst von Rump[3]) durch Auskochen mit Wasser eine Substanz gewonnen worden, der Braconnot[4]), welcher sie wegen ihrer Neigung zu gelatiniren, unter die „Pectinkörper" stellte, den Namen Apiin gab[5]).

v. Planta und Wallace[6]) erhielten die Verbindung zuerst in fester krystallinischer Form, allerdings noch nicht ganz aschefrei. Sie bestätigten die Angabe Braconnot's, daß das Apiin durch Kochen mit Säuren sich in einen neuen, hellbraunen Körper verwandle, ohne aber dabei, was ebenfalls schon von Braconnot beobachtet worden war, die gleichzeitige Bildung von Traubenzucker nachweisen zu können.

Reines Apiin ist zuerst von Lindenborn[7]) dargestellt worden, ebenso zeigte er, daß beim Behandeln mit Säuren eine Spaltung des Apiins zu Traubenzucker und einer gut krystallisirenden Verbindung, die von ihm Apigenin genannt wurde, eintrat.

Die Ergebnisse der Untersuchung Lindenborn's sind von Vongerichten[8]) vollständig bestätigt worden, auch verfuhr er zur Darstellung des Apiins nach der von jenem Forscher benutzten Methode.

Petersilienkraut wird mit Wasser ausgekocht, die nach dem Erkalten des colirten Auszuges erhaltene Gallerte wird getrocknet und mit Alkohol extrahirt.

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 71, 818. — [2]) Diese Versuche wurden mit einem mir von Herrn Prof. Piccard freundlichst zur Verfügung überlassenen Originalpräparate von Chrysin ausgeführt. Die Substanz wurde durch einige Tropfen Alkali in Lösung gebracht und mit Essigsäure wieder ausgefällt, worauf im schwach sauren Bade gefärbt wurde. — [3]) Rump, Buchner's Rep. f. Pharm. (1836), 6, 6. — [4]) Braconnot, Ann. chim. phys. [3] 9, 250. — [5]) Schloßberger, Lehrbuch, S. 840 (1860). — [6]) v. Planta u. Wallace, Ann. Chem. Pharm. 74, 262. — [7]) Lindenborn, Inaug.-Differt., Würzburg 1867. — [8]) Vongerichten, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1121.

Die heiße alkoholische Lösung wird in Wasser gegossen und der Niederschlag in derselben Weise noch einige Male in heißem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt, bis das abfließende Wasser farblos wird. Schließlich löst man wieder in heißem Alkohol, filtrirt, concentrirt das Filtrat und läßt unter Umrühren abkühlen, der weiße Krystallbrei, der sich ausscheidet, wird sofort filtrirt und mit heißem Wasser zur Entfernung der Gallerte ausgewaschen.

Man bekommt auf diese Weise das Glycosid in weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 228° liegt, sie sind wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Aus heißen wässerigen oder alkoholischen Lösungen scheidet sich der Körper beim Erkalten immer als Gallerte ab. In Alkalien löst sich Apiin mit hellgelber Farbe, eine solche Lösung dreht stark nach rechts: $[\alpha]_j = + 173^0$.

In der heißen wässerigen Lösung giebt Bleiessig eine gelbe Fällung, während Eisenchlorid eine braunrothe, Ferrosulfat eine blutrothe Färbung erzeugt. Die Ausbeute an Apiin beträgt etwa 0,1 bis 0,2 Proc. des Krautes (im August).

Was nun die Zusammensetzung des Apiins betrifft, so haben Planta und Wallace die Formel $C_{24}H_{28}O_{13}$ dafür aufgestellt, für die beim Kochen mit Säuren sich bildende Substanz aber die Formel $C_{24}H_{20}O_9$.

Lindenborn wurde durch seine genauen Analysen zu der Formel $C_{12}H_{14}O_7$ für das Apiin und $C_6H_4O_2$ für das Apigenin geführt, indem er die Glycosidspaltung folgendermaßen ausdrückte:

$$C_{12}H_{14}O_7 + H_2O = C_6H_4O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Vongerichten endlich gelangte durch das Studium der Spaltungsproducte des Apigenins zu der Ansicht, es müsse dieser Körper die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_5$ haben, das Apiin in Folge dessen $C_{27}H_{32}O_{16}$, so daß die Spaltung nach der Gleichung verlaufe:

$$\underset{\text{Apiin}}{C_{27}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Apigenin}}{C_{15}H_{10}O_5}.$$

Apigenin, $C_{15}H_{10}O_5$.

Obwohl das Apigenin von Lindenborn und Vongerichten eingehend untersucht worden war, so ist doch erst von A. G. Perkin[1]) gefunden worden, daß es ein Farbstoff ist und zur Quercitronreihe gehört.

Perkin, der die von Vongerichten aufgestellten Formeln bestätigt, verfährt zur Darstellung des Apigenins wie folgt:

30 g fein gepulvertes Apiin werden mit drei Litern Salzsäure (spec. Gew. 1,04) am Rückflußkühler 20 Stunden lang gekocht. Das abgeschiedene rohe Apigenin wird nach dem Waschen und Trocknen mit kochendem Alkohol ausgezogen, das Filtrat mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung tropfenweise versetzt, bis die überstehende Flüssigkeit annähernd farblos ist.

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 71, 805.

Vom Bleiniederschlage wird abfiltrirt, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und auf ein kleines Volumen eingeengt. Wird nun kochendes Wasser zugefügt bis zur Trübung, und sodann eingedampft, so scheiden sich feine, gelbe Nadeln aus, die nach dem Erkalten abgesogen werden. Die Ausbeute an reinem Apigenin beträgt etwa 40 Proc. vom angewandten Apiin.

Apigenin bildet kleine, strohfarbige Nadeln, sie sublimiren, ohne zu schmelzen, bei 292 bis 295° unter theilweiser Zersetzung (Vongerichten), sie sind leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und kochendem Wasser. Von Alkalilaugen wird die Verbindung mit hellgelber Farbe aufgenommen, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzbraun, durch Ferrosulfat braunroth gefärbt.

Apigenin enthält keine Methoxylgruppe.

Dibromapigenin, $C_{15}H_8O_5Br_2$. Auf Zusatz von 2 Mol. Brom zu in Eisessig suspendirtem, fein gepulvertem Apigenin entsteht (unter HBr-Entwickelung) eine Dibromverbindung, die, aus Nitrobenzol umkrystallisirt, in hellgelben Nadeln erhalten wird, Schmelzpunkt 290°. Sie ist in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Disazobenzolapigenin, $C_{15}H_8O_5(C_6H_5N_2)_2$. Aus einer Lösung von Apigenin in verdünnter Soda fällt Diazobenzolsulfat einen rothen Körper, der zur Reinigung zuerst mit Alkohol und dann mit einer Mischung von Nitrobenzol und Eisessig ausgekocht wird, worauf man ihn aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

Orangerothe, feine Nadeln, bei 290 bis 292° schmelzend. In kochendem Eisessig gelöst (unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure), wird die Verbindung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in metallglänzenden Nadeln, ähnlich wie Maclurinazobenzol, gefällt.

Tribenzoylapigenin, $C_{15}H_7O_5(C_7H_5O)_3$. Wie schon Vongerichten nachgewiesen, bekommt man beim Acetyliren des Apigenins nur harzige Producte. Dagegen gelangte Perkin durch Benzoylirung nach Schotten-Baumann zu einem in farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Tribenzoylderivate vom Schmelzpunkt 210 bis 212°, es ist leicht in heißem Benzol, wenig in Alkohol löslich.

Spaltungsproducte des Apigenins.

Vongerichten erhielt, als er Apiin mit Kali schmolz, Phloroglucin, Protocatechusäure, para-Oxybenzoësäure, Ameisensäure und Oxalsäure.

Perkin kocht Apigenin mit concentrirter Kalilauge (1 : 1) 3/4 Stunden lang, wodurch es völlig zersetzt wird.

Der angesäuerten Lösung entzieht Aether Phloroglucin und para-Oxyacetophenon, aus der wässerigen Lösung wurden para-Oxybenzoësäure (hervorgegangen aus der Zersetzung des Oxyacetophenons) und Protocatechusäure isolirt (letztere in kaum nachweisbarer Menge).

Para-Oxybenzoësäure und Protocatechusäure wurden ferner erhalten, als Apigenin mit Kali bei 180 bis 200° verschmolzen wurde.

Dimethylapigenin, $C_{15}H_8O_3(O.CH_3)_2$. Apigenin wird in Methylalkohol gelöst, mit dem gleichen Gewichte Kali und einem Ueberschuß von Jodmethyl 36 Stunden gekocht. Man erhält auf diese Weise einen Dimethyläther in Form hellgelber, bei 171 bis 172° schmelzender Nadeln, die wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton und unlöslich in wässerigen Alkalien sind. Eine Hydroxylgruppe läßt sich also nicht alkyliren, dagegen gelangt man durch Kochen des Dimethyläthers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu einem:

Monoacetylapigenindimethyläther, $C_{15}H_7O_3(O.CH_3)_2(C_2H_3O)$, der farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 196° bildet. Apigenin verhält sich also wie die Verbindungen der Quercitronreihe, welche eine Hydroxylgruppe in der ortho-Stellung zum Carbonyl besitzen, und wie die Alkylderivate jener Farbstoffe, geben auch die Apigeninäther in Alkohol mit Kali ein gelbes, durch Wasser zersetzliches Kaliumsalz.

Wird der Apigenindimethyläther mit alkoholischer Kalilauge eine Stunde auf 160 bis 170° erhitzt, so werden erhalten:

Anissäure, $O{-}CH_3$ / COOH

Anisaldehyd, $O.CH_3$ / CHO

und Phloroglucin.

Apigenindiäthyläther, $C_{15}H_8O_3(O.C_2H_5)_2$. Krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162°; wenig löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Monoacetylapigenindiäthyläther, $C_{15}H_7O_3(O.C_2H_5)_2C_2H_3O$. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 181 bis 182°.

Mit alkoholischem Kali zersetzt liefert der Diäthyläther: Methylparaoxybenzoësäure und Phloroglucin.

Einwirkung von Salpetersäure auf Apigenin.

Vongerichten bekam als Einwirkungsproducte von Salpetersäure auf Apiin Oxal- und Pikrinsäure. Perkin behandelte Apigenin mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,54, hierbei wurde in sehr kleiner Menge eine in gelben Nadeln krystallisirende, bei 244 bis 245° schmelzende Substanz erhalten (vielleicht ein Derivat der para-Oxybenzoësäure).

Constitution des Apigenins.

In seinem ganzen Verhalten gleicht das Apigenin sehr dem Chrysin, und zieht man seine Hauptspaltungsproducte (Phloroglucin und para-Oxybenzoësäure) in Betracht, so ergiebt sich für das Apigenin die Formel eines Oxychrysins:

```
OH         O
  \  /\  /  \
   \/  \/    C——/‾‾‾‾\——OH
   |    |    ||  \____/
   |    |    CH
   |\  /\  /
   | \/  \/
   |      CO
  OH
```

Allerdings stimmt damit die Entstehung von Protocatechusäure beim Kochen mit Kalilauge nicht überein. Indessen glaubt Perkin doch annehmen zu müssen, daß das Apigenin den Brenzcatechinrest nicht enthält, sondern daß die Entstehung von Protocatechusäure so zu erklären sei, daß der Phenolrest durch Kali bei höherer Temperatur theilweise zu Brenzcatechin oxydirt werde. Dafür spricht der Umstand, daß bei der bei niederer Temperatur verlaufenden Spaltung der Alkyläther Protocatechusäure nicht gebildet wird.

Was das Färbevermögen des Apigenins betrifft, so hat Perkin die mit demselben erhältlichen Ausfärbungen auf gebeizter Wolle mit denjenigen des Chrysins verglichen und die große Aehnlichkeit der beiden nachgewiesen, allerdings sind es schwache Farbstoffe, da ihnen die orthoständigen Hydroxyle fehlen. Apigenin färbt etwas kräftiger als Chrysin.

	Thonerde	Chrom	Eisen
Apigenin	reines Gelb	Gelb mit schwach Orange	Chocoladebraun
Chrysin	ebenso, nur schwächer	ebenso, nur schwächer	helles Chocoladebraun

Farbstoff des Puriri.

Puriri ist ein im Norden von Neu-Seeland wachsender Baum, Vitex littoralis; er wird meist 60 Fuß hoch und mißt bis zu 5 Fuß im Durchmesser; sein sehr dauerhaftes Holz wird in Australien viel zu Bauzwecken verwendet.

A. G. Perkin[1]) hat im Holze des Puriri zwei Farbstoffe entdeckt, welche darin als Glycoside enthalten sind: Vitexin und Homovitexin; dieselben gehören vielleicht zur Quercitronreihe und stehen besonders dem Apigenin nahe.

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 73, 1019.

Vitexin.

Puriri-Holz wird in fein zermahlenem Zustande in Portionen von 1 kg mit 10 Gewthln. Wasser acht Stunden lang ausgekocht. Das hellbraune Decoct hinterläßt nach dem Abdampfen einen schwarzen Syrup, dieser wird mit Alkohol digerirt, und die orangebraune alkoholische Lösung, nach dem Filtriren vom Ungelösten, eingekocht. Es bleibt ein dunkles, orangefarbiges, durchsichtiges Harz zurück, darin befindet sich der Farbstoff in Form eines Glycosides.

Das Harz wird nun in heißem Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gekocht (ein reineres Product entsteht, wenn man das Glycosid drei Wochen lang mit Salzsäure stehen läßt), wodurch die Flüssigkeit sofort roth wird; das nach dem Erkalten ausgeschiedene Harz wird mit kochendem Alkohol behandelt und das unlösliche gelbe, krystallinische Pulver so lange mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat ungefärbt abläuft (die alkoholischen Mutterlaugen enthalten das Homovitexin).

Das Rohproduct wird gereinigt, indem man es in kochender, wässerig-alkoholischer Natronlauge löst und mit Säuren ausfällt, den Niederschlag wäscht man mit kochendem Alkohol und Eisessig.

Der reine Farbstoff: Vitexin, $C_{15}H_{14}O_7$ oder $C_{17}H_{16}O_8$, ist ein canariengelbes, krystallinisches Pulver, aus kleinen Prismen oder feinen Nadeln bestehend, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Er löst sich in verdünnten Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und in Ammoniak mit hellgelber Farbe. Fügt man Vitexin zu einer kochenden, alkoholischen Kalilösung, so entsteht ein unlösliches Salz, doch gab die Analyse desselben keine übereinstimmenden Zahlen.

In einer wässerigen oder alkoholischen Lösung erzeugt eine Spur Eisenchlorid eine rothbraune, ein Ueberschuß davon eine grünbraune Färbung.

Acetylvitexin, $C_{15}H_9O_7(C_2H_3O)_5$ oder $C_{17}H_{10}O_8(C_2H_3O)_6$. Entsteht bei längerem Kochen von Vitexin mit Essigsäureanhydrid. Farblose prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 251 bis 252°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol.

Das Moleculargewicht des Vitexins konnte bis jetzt wegen der Schwierigkeit, Substitutionsderivate ohne Zersetzung darzustellen, nicht genau festgestellt werden.

Mit Kali verschmolzen (mit 10 Thln. Kali auf 190 bis 210° eine halbe Stunde erhitzt) liefert der Farbstoff Phloroglucin, para-Oxybenzoësäure und Essigsäure, dagegen entstehen beim Kochen mit Alkalilaugen Phloroglucin und para-Oxyacetophenon. Wird Vitexin mit verdünnter Salpetersäure (von 15 Proc.) eine halbe Stunde gekocht, so erhält man Dinitroparaoxybenzoësäure[1]):

---

[1]) Salkowski, Ann. Chem. **163**, 36.

$$\text{Benzolring mit OH (oben), }NO_2\text{ (links), }NO_2\text{ (rechts), COOH (unten)},$$

Pikrinsäure und eine gelbe, krystallinische Substanz, die in citronengelben, feinen Nadeln krystallisirt erhalten wird (aus Nitrobenzol) nnd bei 239 bis 241° schmilzt. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$. In den gebräuchlichen Solventien ist dieser Nitrokörper unlöslich, concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn beim Erwärmen in Pikrinsäure. Da er gebeizten Kattun anfärbt, dürfte er ein Abkömmling des Viterins sein.

Es gelang noch nicht, einen reinen krystallisirenden Aethyläther des Viterins darzustellen, doch verhält sich das noch unreine Product wie die Aethylderivate von Quercetin u. s. w., das heißt, es besitzt noch eine freie Hydroxylgruppe, die sich acetyliren läßt. Kocht man die Aethylverbindung mit alkoholischer Kalilauge, so entstehen para-Aethoxybenzoësäure, para-Aethoxybenzaldehyd und ein Phloroglucinderivat. Was die Constitution des Viterins betrifft, so scheint dasselbe eine Hydroxylgruppe in ortho-Stellung zu einer Carbonylgruppe zu haben, ferner läßt die Bildung des Oxyacetophenons auf die Existenz eines γ-Pyronringes schließen.

Da Apigenin dieselben Spaltungsproducte liefert, so sind diese beiden Körper einander jedenfalls nahe verwandt, vielleicht ist Viterin ein Apigenin mit einer Seitenkette.

Homoviterin.

Die bei der Reinigung des Viterins gewonnenen alkoholischen Mutterlaugen enthalten einen leichter löslichen Farbstoff; zur Darstellung desselben wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in kochendem absolutem Alkohol aufgenommen, von einer nach dem Erkalten abgeschiedenen theerigen Masse abfiltrirt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhält ein amorphes, gelbes Product, es wird zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das Homoviterin bildet schöne, primelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 245 bis 246°, zum Unterschiede vom Viterin ist es in kochendem Alkohol leicht löslich.

Bei der Kalischmelze liefert es Phloroglucin und para-Oxybenzoësäure. In allen seinen Reactionen verhält es sich dem Viterin sehr ähnlich. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_8$, ist also vielleicht ein Methylviterin, eine Methoxylgruppe enthält es dagegen nicht.

Seine färbenden Eigenschaften verdankt das Puriri hauptsächlich dem Viterin, das Homoviterin färbt nur schwach. Wegen der geringen Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser wird die Intensität der Farbe nicht bedeutend, die erzielten Nüancen aber sind sehr rein.

Vitexin selbst giebt auf gebeiztem Kattun Färbungen, die den vermittelst Gentisin und Apigenin erzeugten sehr ähnlich sind.

Die mit dem Puriri-Holz selbst erhältlichen Ausfärbungen können mit denjenigen von Wau und Gelbholz verglichen werden:

	Thonerde	Chrom	Zinn	Eisen
Puriri	stumpfes Gelb, ziemlich hell	etwas grünstichiges Gelb	helles Citronengelb	stumpfes Braungrün
Wau	kräftiges Gelb	kräftiges Braungelb	helles Gelb	dunkles Olivebraun
Gelbholz	gelbes Olive	kräftiges Braungelb	helles Gelb	dunkles Olivebraun

Nach drei Monaten waren die Färbungen auf Chrom- und Eisenbeize wenig vom Lichte verändert, diejenigen auf Zinn und Thon aber ziemlich abgeblaßt.

Wau.

Der Wau (Gelbkraut, gaude, weld) ist die getrocknete Reseda luteola, eine Resedaart, die in vielen Theilen Mitteleuropas wild wächst, und früher in Deutschland, Frankreich und England angebaut wurde. Gegenwärtig dürfte allerdings dieser Anbau fast überall aufgegeben sein.

Die Pflanze wird im Juni gesäet und im Juli und August des folgenden Jahres geerntet — ausgerissen oder abgeschnitten — und an der Luft getrocknet. Das Luteolin findet sich in allen Theilen des Krautes, ist aber besonders in den oberen, blühenden Aesten angehäuft. Der Farbstoff kommt nur in Form einer Wau-Abkochung zur Verwendung.

Luteolin, $C_{15}H_{10}O_6$.

Das Luteolin, der gelbe Farbstoff des Wau, ist, wie viele der Pflanzenfarbstoffe, von Chevreul [1]) entdeckt worden.

Moldenhauer [2]) war der Erste, der diese Substanz genauer untersuchte; er gab sich große Mühe, sie rein darzustellen und führte auch Analysen damit aus, kraft welcher er für das Luteolin die Formel $C_{20}H_{14}O_8$ aufstellte. Einige Jahre später haben Schützenberger und Paraf [3]) einen anderen Weg zur Gewinnung des reinen Luteolins eingeschlagen, ihre Analysen desselben führten sie zu der Formel $C_{12}H_8O_5$.

Hlasiwetz [4]) betrachtet den Farbstoff als ein Isomeres des von ihm

[1]) Chevreul, Journ. chim. méd., Vol. VI, p. 157. — [2]) Moldenhauer, Ann. Chem. Pharm. 100, 180. — [3]) Schützenberger und Paraf, Bull. soc. chim. de Paris [1] 1861, p. 18; Journ. f. prakt. Chem. [1] 83, 368. — [4]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 112, 107.

bei der Kalischmelze des Quercetins erhaltenen Paradatiscetins von der Formel $C_{15}H_{10}O_6$.

Erst in neuester Zeit ist, durch A. G. Perkin[1]) und durch Herzig[2]), eine erfolgreiche Untersuchung des Luteolins ausgeführt worden.

Darstellung des Luteolins (nach Perkin).

Zur Reindarstellung des Luteolins geht man zweckmäßig von einem technischen Wau-Extract aus.

300 g trockenes Extract werden mit 3 Liter Wasser, dem 100 g Salzsäure zugefügt worden sind, einige Stunden gekocht; von einem allmählich sich abscheidenden schwarzen Harz wird durch Colirtuch abfiltrirt und das Filtrat 12 Stunden hingestellt. Es fällt braunes, unreines Luteolin aus, welches nach dem Filtriren und Auswaschen feucht in Aether aufgenommen wird; die Aetheremulsion wird vermittelst Filtration durch Leinwand geklärt, worauf die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali ausgeschüttelt wird. Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fällt der Farbstoff aus, er wird gewaschen und auf porösem Thon getrocknet. Aus einer heiß gesättigten, alkoholischen Lösung desselben fällt beim Erkalten eine gelbe, krystallinische Masse aus, man krystallisirt diese schließlich noch mehrmals aus stark verdünntem Alkohol um. Aus dem in Aether unlöslichen Antheile kann noch etwas Luteolin gewonnen werden, wenn man ihn in wenig Alkohol löst, in viel Aether aufnimmt, und die mit Wasser gewaschene ätherische Lösung mit Alkali extrahirt.

Luteolin krystallisirt in rein gelben, concentrisch gruppirten, vierseitigen Nadeln, welche erst über 320° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser, ein H_2O verlieren sie über Schwefelsäure, das zweite bei 150°. Der Farbstoff löst sich in 14 000 Thln. kalten und 5000 Thln. kochenden Wassers, sowie in 37 Thln. kalten Alkohols. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist er mit tiefgelber Farbe löslich, ebenso in Ammoniak, welche Lösung nach dem Verdunsten das reine Luteolin zurückläßt. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit tief rothgelber Farbe auf.

Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün; eine angesäuerte alkoholische Lösung giebt mit Natriumamalgam eine Purpurfarbe, ähnlich wie Morin.

Das Luteolin hat, wie aus den mit dem freien Farbstoff als auch mit allen seinen Derivaten ausgeführten Analysen hervorgeht, die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$.

Auch die Verbindungen des Luteolins mit Säuren (Sulfat, Hydrobromid und Hydrochlorid) entsprechen dieser Formel.

Beim Behandeln mit Säureanhydriden treten vier Säurereste in das Luteolin ein, es besitzt also vier Hydroxylgruppen; beim Alkyliren aber erhält

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 1896, 69, 206, 799. — [2]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 17, 421; Derselbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1013; Derselbe, ibid. 30, 656.

man Trialkylverbindungen, welche, mit Essigsäureanhydrid gekocht, noch eine Acetylgruppe aufnehmen. Es geht daraus hervor, daß im Luteolin eine OH-Gruppe in der ortho-Stellung zu einem Carbonylreste steht, wie im Gentiseïn, Euxanthon, Chrysin u. s. w.

Die Annahme, daß man es auch hier mit einem Flavonderivate zu thun hat, wird sehr wahrscheinlich gemacht durch die Ergebnisse der Luteolin-Aufspaltung mit Alkalien.

Rochleder [1]) hat zuerst die Kalischmelze dieses Farbstoffes ausgeführt und dabei neben Protocatechusäure noch ein Product erhalten, das von ihm für Phloroglucin angesprochen wurde. Die späteren Arbeiten von Perkin und von Herzig [2]) haben diese Thatsache bestätigt und sicher festgestellt, daß Phloroglucin und Protocatechusäure die Endproducte der Kalischmelze vorstellen. Perkin hat auch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Triäthylluteolin bei höherer Temperatur (im zugeschmolzenen Rohre bei 130 bis 140°) untersucht, er wies die Bildung von Diäthylprotocatechusäure nach, neben einer nicht krystallisirenden Substanz, welche die Phloroglucin-Reaction gab.

Aus der Analyse des Luteolins geht hervor, daß es die gleiche Zusammensetzung hat wie das Fisetin. Das Fisetin hat aber statt des Phloroglucin- den Resorcinkern und eine Hydroxylgruppe im Pyronkern, das Luteolin steht also dem Quercetin näher, welches bei der Kalischmelze die gleichen Spaltungsproducte liefert. Das Quercetin besitzt aber eine OH-Gruppe mehr im Pyronkern, folglich kann das Luteolin kein Flavonolderivat sein und es ergiebt sich für dasselbe als die wahrscheinlichste Formel:

1, 2, 3′, 4′-Tetraoxyflavon.

Trimethylluteolin, $C_{15}H_7O_3(O.CH_3)_3$ [3]). Dargestellt durch 24 stündiges Erwärmen von Luteolin mit Kali und Methyljodid in Holzgeistlösung. Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 191 bis 192° (Perkin).

Triäthylluteolin, $C_{15}H_7O_3(OC_2H_5)_3$. Glitzernde, schwach gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 131 bis 132°, nach Herzig 140 bis 143°. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Alkohol (Perkin).

[1]) Rochleder, Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 602. — [2]) Herzig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1013. — [3]) Alkylverbindungen des Luteolins: A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 69, 211, 799; Herzig, Monatsh. f. Chem. 17, 421; Derselbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1013; 30, 656.

Tetraacetylluteolin, $C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$. Entsteht bei einstündigem Kochen von Luteolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. In Alkohol spärlich lösliche, seideglänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 213 bis 215° (Perkin) (nach Herzig 221 bis 225°).

Tetraäthylluteolin. Bei der Darstellung von Triäthylluteolin entsteht, wie sowohl A. G. Perkin als auch Herzig beobachtet haben, ein Nebenproduct, das wahrscheinlich Tetraäthylluteolin ist. Es bildet weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 146 bis 149°, liefert mit Jodwasserstoff Luteolin zurück und wird schon durch alkoholisches Kali bei Wasserbadtemperatur zersetzt.

Dibromtetraacetylluteolin, $C_{15}H_4O_2Br_2(OC_2H_3O)_4$. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 218 bis 220°, schwer in Alkohol löslich.

Tetrabenzoylluteolin, $C_{15}H_6O_2(OC_7H_5O)_4$ (nach Baumann-Schotten). Nadeln aus Benzol, Schmelzpunkt 200 bis 201°.

Monoacetyltrimethylluteolin, $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$. Schmelzpunkt 174 bis 175°.

Monoacetyltriäthylluteolin, $C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_3(OC_2H_3O)$. Weiße Nadeln, Schmelzpunkt 185 bis 186° (nach Herzig 183 bis 185°).

Dibromluteolin, $C_{15}H_8O_6Br_2$. Aus Luteolin in Eisessig nach zweitägigem Stehen mit 2 Mol. Brom, krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 303°, die in Alkohol schwer löslich sind.

Luteolin-Sulfat, $C_{15}H_{10}O_6H_2SO_4$. Dargestellt durch Versetzen einer Lösung des Farbstoffs in kochendem Eisessig mit Schwefelsäure. Orangerothe Nadeln, werden durch Wasser quantitativ zu Luteolin und der Säure gespalten.

Luteolin-Hydrobromid, $C_{15}H_{10}O_6HBr + H_2O$. Wie das Sulfat dargestellt. Ockerfarbige Nadeln.

Luteolin-Chlorhydrat, $C_{15}H_{10}O_6HCl + H_2O$.

Luteolin-Jodhydrat, $C_{15}H_{10}O_6JH$.

Der Wau findet nur in der Färberei Verwendung.

Auf Baumwolle werden mittelst Chrom-, Thonerde- oder Zinnbeizen Farben erzielt, die, da sie nicht seifenecht und auch nur wenig lichtbeständig sind, von geringer Bedeutung sind.

Auch auf Wolle ist die Anwendung beschränkt, die Färbekraft des Wau ist hier zu gering.

Auf gebeizter Wolle erhält man mit Wau folgende Färbungen:

Auf Thonerdebeize:	Gelb
„ Chrombeize:	Braungelb
„ Zinnbeize:	Helles Gelb
„ Eisenbeize:	Dunkles Braunolive.

Dagegen ist oder war in der Seidenfärberei der Wau der wichtigste der natürlichen gelben Farbstoffe; er wurde besonders für Gelb, Olive und Grün benutzt und sind diese Farben recht licht- und seifenecht. Hauptsächlich zeichnet sich der Thonerdelack durch ein schönes, beständiges Gelb aus.

Für Gelb wird mit Alaun gebeizt und dann bei 50 bis 60° in einer Abkochung von 20 bis 40 Proc. Wau mit etwas Seife gefärbt. Nüancirt (für dunklere Färbungen) wird durch Anwendung von mehr Wau (50 bis 70 Proc.) oder (für Orange) mit etwas Orlean.

Kämpferid, $C_{16}O_{12}H_6 + H_2O$.

1,3-Dioxy-4'-Methoxyflavonol.

In der Galangawurzel (Galgantwurzel) ist von Brandes[1]) eine „Kämpferid" genannte Substanz entdeckt worden. Diese Wurzel ist das Rhizom von Alpinia officinarum (Hauce), die zur Familie der Ingwergewächse (Zingiberaceae, Scintamineae) gehört. Die Heimath der Pflanze ist China, man unterscheidet im Handel zwei Varietäten der Droge, Radix galangae majoris und minoris, die letztere (Chinese galangal) ist die häufiger vorkommende. Sie wird hauptsächlich in Rußland zur Bereitung des Liqueurs „Nastoika" gebraucht, sowie in Livland und Estland als sehr beliebtes Gewürz. Sie enthält etwa 0,5 Proc. eines ätherischen Oeles.

Später hat Jahns[2]) die Galangawurzel aufs Neue untersucht und darin neben dem Kämpferid noch zwei andere Körper aufgefunden, das Galangin und das Alpinin; Brandes' Kämpferid war jedenfalls ein Gemenge der drei Substanzen. Jahns hat die Eigenschaften des Kämpferids genau beschrieben.

Neuerdings ist von Gordin[3]) im Laboratorium von v. Kostanecki das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen worden.

Zunächst verbesserte Gordin die von Jahns ausgearbeitete Darstellungsmethode.

Die Wurzel wird mit Aether extrahirt, das Extract, nach dem Abdestilliren des Aethers, wird mit Chloroform (2 Thln.) versetzt und zwei Tage stehen gelassen. Es hat sich dann eine krystallinische Masse aus rohem Kämpferid, Alpinin, Galangin und einer weißen, pulverigen Masse bestehend, abgeschieden.

Dieses Rohproduct wird nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol (von 94 Proc.) aus Eisessig fractionirt krystallisirt, wobei das schwer lösliche, weiße Pulver zuerst ausfällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wird das Kämpferid zur Befreiung von Galangin und Alpinin aus 75 procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Am besten reinigt man den Körper, wenn man ihn in die Acetylverbindung überführt und diese mit concentrirter Schwefelsäure verseift.

Das reine Kämpferid krystallisirt in schwefelgelben, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 224 bis 225° (nach Jahns 221 bis 222°). Es besitzt (nach Jahns und Gordin) die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$, das Krystallwasser entweicht bei 130 bis 140°.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in

[1]) Brandes, Arch. d. Pharm. [2] 19, 52. — [2]) Jahns, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2385. — [3]) Gordin, Dissert., Bern 1897.

heißem Alkohol, leicht löslich in Aether und Eisessig, wenig in heißem Chloroform und Benzol.

Von Alkalien und Ammoniak wird Kämpferid mit intensiv gelber Farbe aufgenommen, ebenso von Sodalösung. In Vitriolöl löst es sich mit gelber Farbe, die beim Stehen blaue Fluorescenz annimmt.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivegrün, durch Bleiacetat gelb gefärbt. Silberlösung sowie Fehling'sche Lösung werden beim Erwärmen reducirt.

Was die Constitution des Kämpferids betrifft, so hat Jahns durch Darstellung einer Diacetyl- und Dibenzoylverbindung die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen nachgewiesen, ferner hat er beim Erwärmen mit Salpetersäure Anissäure (para-Oxybenzoësäure) und Oxalsäure, beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure, Ameisensäure und wahrscheinlich Phloroglucin erhalten. Er erkannte bereits die große Aehnlichkeit dieser Substanz mit Quercetin, Rhamnetin u. s. w. in ihren Eigenschaften und Reactionen.

Gordin konnte beweisen, daß das Kämpferid drei Hydroxyle enthält. Zwar läßt sich nur eine Diacetyl-, Dibenzoyl- und eine Dimethylverbindung desselben darstellen, wohl aber eine Dimethylacetylverbindung und ein unlösliches Natriumsalz dieser letzteren.

Kämpferid besitzt ferner eine Methoxylgruppe, entmethylirt man es durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, so liefert der neue Körper, das Kämpferol, eine Tetraacetylverbindung.

Alle diese Reactionen sind genau diejenigen eines Flavonderivates; aus den Spaltungsproducten Phloroglucin, Anissäure und Ameisen- oder Oxalsäure läßt sich folgende Formel aufbauen:

O

OH— 3 4 C— 1′ 6′ 5′ 4′ 2′ 3′ —O.CH$_3$

2 1 C—OH

CO

OH

1, 3-Dioxy-4′-Methoxyflavonol, Kämpferid

und die Spaltung verläuft im Sinne der Gleichung:

$$C_{16}H_{12}O_6 + 3\,H_2O = C_6H_3(OH)_3 + C_6H_4(O.CH_3)COOH$$

Kämpferid — Phloroglucin — Anissäure

$$+\ CH_2OHCOOH.$$

Glycolsäure

Glycolsäure wird zu Ameisensäure und Oxalsäure oxydirt (vergl. Quercetin).

Diacetylkämpferid, $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$ (Jahns). Farblose, feine Nadeln, Schmelzpunkt 188 bis 189°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Dibenzoylkämpferid, $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$ (Jahns, Gordin). Weiße Nadeln, nach Jahns bei 185 bis 186° schmelzend, nach Gordin ist der Schmelzpunkt unscharf. Wenig löslich in Alkohol.

Dimethylkämpferid, $C_{16}H_{10}O_6(CH_3)_2$ (Gordin). Die Methylirung wird mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung ausgeführt. Das Dimethylproduct schmilzt bei 174 bis 175°.

Kämpferol, 1, 3, 4'-Trioxyflavonol, $C_{15}H_{10}O_{16} + H_2O$. Kämpferid wird durch 20stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure entmethylirt; das auf solche Weise dargestellte Kämpferol krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die das Krystallwasser bei 100° verlieren und dann bei 271° schmelzen.

Tetraacetylkämpferol, $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$. Weiße, prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 181°.

Kämpferid sowohl wie Kämpferol färben Thonerdebeize schwach gelb an.

Galangin, $C_{15}H_{10}O_5$, dürfte seinem Verhalten nach ebenfalls ein Oxyflavon, vielleicht 1, 2-Dioxyflavonol sein. Es krystallisirt in gelblichweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 214 bis 215°, liefert mit Essigsäureanhydrid ein Triacetylderivat; beim Methyliren ein Dimethylderivat (strohgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 142°), welches ein weißes Acetat giebt.

Gelbholz.

Das Gelbholz (gelbes Brasilienholz, holländisches Gelbholz, murier des teinturiers, bois jaune, yellow wood) ist das Stammholz des Färbermaulbeerbaumes (Morus tinctoria L.), der zur Familie der Urticaceen gehört. Der Baum, der eine Höhe von 60 m erreicht, wächst in Ostindien, Südamerika, in einzelnen Theilen Nordamerikas, hauptsächlich in Centralamerika und auf den Antillen.

Das Holz ist hart, fest, von hellgelber Farbe, zuweilen von röthlichen Adern durchsetzt, und kommt in entrindeten Kloben von circa 50 kg in den Handel, an beiden Enden glatt abgeschnitten.

Die Gelbhölzer sind in der Qualität je nach Herkunft sehr verschieden.

Cuba-Gelbholz, von Cuba, äußerlich braun, innen gelb, enthält Risse, die mit Morin, Morinkalk und Maclurin angefüllt sind. Wird wenig mehr gebraucht.

Nicaragua: { San Juan del Sur / Cerinto } ist die beste Sorte.

Mexico: { Tuspan / Vera Cruz / Tampico / Tamicelma. }

Costa Rica.

Salvator: Le Union.

Columbia: Carthagena.

Panama: Colon (Aspinwall).

Venezuela:	Maracaibo Puerto Cabello Barcelona.
Jamaica:	dem Cuba und Nicaragua an Werth fast gleich.

Brasilien-Gelbholz, seltener, sehr hellgelb, meist von Würmern zerfressen, ist die geringste Sorte.

Die Hölzer werden verschifft in den Häfen, von welchen sie die Namen führen, und laufen an dieselben wie Roth- und Blauholz an. Für Schnitt und Extraction gilt das Gleiche wie für die eben genannten Hölzer, neben geraspeltem oder gemahlenem Holze werden in der Färberei jetzt hauptsächlich Extracte verwendet, bemerkenswerth ist, daß aus den Gelbholzextracten der größte Theil des Morins und Maclurins auskrystallisirt.

Farbstoffe des Gelbholzes.

Die Farbstoffe des Gelbholzes sind zuerst von Chevreul[1]) untersucht worden. Wagner[2]) machte darauf aufmerksam, daß neben dem von Chevreul aufgefundenen, in Wasser schwer löslichen, Morin genannten, noch ein zweiter Farbstoff im Gelbholz vorhanden ist; derselbe unterscheidet sich vom Morin dadurch, daß er in Wasser bedeutend leichter löslich ist. Wagner gab ihm den Namen Moringerbsäure, da er annahm, daß er mit dem Morin gleiche Zusammensetzung habe. Hlasiwetz und Pfaundler[3]) zeigten jedoch später, daß sowohl Eigenschaften wie Zusammensetzung dieser „Moringerbsäure" von denen des Morins ganz verschieden sind und daß dieser Körper überhaupt keine Säure vorstellt; sie nannten ihn in Folge dessen Maclurin.

Währenddem nun nach den neuesten Untersuchungen das Morin zu den Flavonderivaten zu zählen ist, scheint das Maclurin zu den nahe verwandten Abkömmlingen des Benzophenons (Pentaoxybenzophenon) gerechnet werden zu müssen.

Morin, $C_{15}H_{10}O_7$.

Das Morin (der Name von Morus tinctoria abgeleitet) kommt im Gelbholze theils frei, theils an Kalk gebunden vor. Zur Gewinnung dieses Farbstoffs sind von den verschiedenen Forschern allerlei Recepte angegeben worden; am besten folgt man wohl der von Benedikt und Hazura[4]) ausgearbeiteten und von Perkin noch etwas verbesserten Vorschrift.

Zweckmäßig geht man von einem technischen Gelbholzextracte (von

---

[1]) Chevreul, Leçons de chimie appliquée à la teinture, Vol. II, p. 150. — [2]) Wagner, Journ. f. prakt. Chem. [1] 51, 82. Derselbe, Ann. Chem. Pharm. 76, 347; 80, 315. — [3]) Hlasiwetz und Pfaundler, Ann. Chem. Pharm. 127, 351. Dieselben, Jahresber. f. Chem. 1864, S. 556. — [4]) Benedikt und Hazura, Monatsh. f. Chem. 5, 165, 667.

20° Bé.) aus; es scheiden sich aus solchem gewöhnlich größere Mengen eines gelben, morinhaltigen Bodensatzes ab. Das Extract wird mit dem gleichen Volumen salzsäurehaltigen Wassers durchgerührt; man läßt absitzen, zieht die tief gelbe, klare Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand so oft in der gleichen Weise mit angesäuertem Wasser, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach gelb ist. Er wird dann abgepreßt und getrocknet. Aus 20 kg Extract bekommt man auf diese Weise 2 bis 4 kg eines bräunlich gelben Pulvers, das noch beträchtliche Mengen einer braunen, amorphen Substanz enthält, die sich offenbar beim Eindampfen des Extractes durch Oxydation seiner Bestandtheile gebildet hat.

Man löst nun das Rohproduct in Alkohol und versetzt das heiße Filtrat mit einem Zehntel seines Volumens heißen Wassers. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene, krystallinische, reine Morin wird abfiltrirt, das Filtrat wird am Rückflußkühler zum Sieden gebracht, neuerdings mit einer geringen Menge siedenden Wassers vermischt und zum Auskrystallisiren hingestellt. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis ein erneuerter Zusatz von Wasser keine krystallinische Ausscheidung mehr hervorruft. Das Morin wird dann noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. A. G. Perkin[1]) hat nun gefunden, daß dieses gereinigte Morin immer noch kleine Mengen Maclurin enthält. Um es vollkommen rein zu bekommen, führt man es in die Verbindung mit Bromwasserstoffsäure über, indem man es in heißer, essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff versetzt und das gebildete Hydrobromid so lange mit Eisessig wäscht, bis das Filtrat fast farblos abläuft. Die Substanz wird sodann, in heißem Eisessig suspendirt, durch Zugabe von kochendem Wasser zersetzt.

Das reine Morin krystallisirt in glänzenden, farblosen Nadeln, und zwar aus Wasser mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser, aus Alkohol unter Wasserzusatz mit 1 Mol. (Loewe, Benedikt und Hazura). Die letzten Spuren Krystallwasser gehen nur schwer weg, erst bei ca. 130° oder bei 40stündigem Trocknen bei 100°. Das Morin ist in kaltem Wasser schwer (in 4000 Thln.), in kochendem wenig (in 1060 Thln.) löslich, leichter in Alkohol und in Essigsäure, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus Eisessig umkrystallisirt, besitzt das Morin den Schmelzpunkt 285° (Perkin und Bablich, Herzig) und sublimirt unter theilweiser Zersetzung bei höherer Temperatur. Alkalien und alkalisch reagirende Salze derselben lösen es leicht mit tief gelber Farbe auf, Säuren fällen es aus. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silber- und Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkel olivengrün.

Die Zusammensetzung des Morins betreffend liegt ein großes Analysenmaterial vor.

Hlasiwetz und Pfaundler nahmen im Morin ein Morinanhydrid an von der Formel $C_{12}H_8O_5$, während das lufttrockene der Formel $C_{12}H_8O_5 + 1^1/_2 H_2O$ entsprechen sollte, auch durch die Analyse der Salze und eines Bromderivates wurden sie zu dieser Anschauung geführt.

[1]) A. G. Perkin und Pate, Journ. chem. soc. 67, 649.

Nach Loewe[1]) kommt dem krystallwasserfreien Morin die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_7$ zu. Benedikt und Hazura dagegen kamen zu der Ansicht, die von ihnen ausgeführten Analysen ließen sich gut mit der Formel $C_{13}H_8O_6$ in Einklang bringen; später entschieden sie sich aber für die von Loewe aufgestellte Formel.

A. G. Perkin und Pate[2]) endlich stellten ebenfalls fest, daß nur die Formel von Loewe die richtige sein kann, da nur diese der Zusammensetzung des Sulfates und der Verbindungen mit den Halogenwasserstoffsäuren, sowie der Substitutionsproducte, der Alkyl- und Säureester entspricht. Demnach kommt dem Morin die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zu.

Zur Aufklärung über die Constitution dieses Farbstoffes wurde von Perkin zuvörderst die Anzahl der Hydroxylgruppen im Molecül desselben bestimmt. Da das freie Morin sich nicht gut acetyliren und benzoyliren läßt, wurde die Einwirkung der Säureanhydride auf das Tetrabromderivat studirt. Es wurde so ein Pentaacetyltetrabrommorin erhalten. Die Methylirung lieferte ein Tetramethylmorin, durch Behandeln desselben mit Essigsäureanhydrid u. s. w. entstand ein Monoacetyl-tetramethylmorin. Aus alledem geht hervor, daß im Morin fünf Hydroxylgruppen vorhanden sind, wovon eine, da sie sich der Methylirung entzieht, in der ortho-Stellung zu einer Carbonylgruppe steht. Auch giebt die Tetramethylverbindung ein gelbes Kalisalz, das sich genau so wie die von v. Kostanecki zuerst beobachteten derartigen Salze verhält.

Die Einwirkung von Alkalien auf Morin ist schon von Hlasiwetz und Pfaundler genau beschrieben worden. Beim Verschmelzen mit Kali erhielten sie neben etwas Oxalsäure nur Phloroglucin, derselbe Körper entstand auch beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Wurde die Reduction mit Natriumamalgam aber in alkoholischer, salzsaurer Lösung vorgenommen und die Reaction in dem Augenblicke unterbrochen, in welchem die Flüssigkeit eine intensive Purpurfarbe angenommen hatte, so wurden beim Einengen purpurglänzende Prismen erhalten, die, in alkoholischer Lösung mit Alaun versetzt, einen eigenthümlichen Dichroismus zeigten. Dieser Körper, der leicht, schon beim Kochen der alkoholischen Lösung, in Morin zurückverwandelt wird und dieselbe Zusammensetzung wie Morin haben soll, wurde Isomorin genannt. Bei weitergehender Einwirkung verschwindet jedoch die rothe Farbe des Isomorins und das Endproduct der Reaction ist wiederum Phloroglucin.

Benedikt und Hazura, welche diese Versuche wiederholten, wiesen nach, daß bei der Morinkalischmelze neben Phloroglucin auch Resorcin entsteht; mit Natriumamalgam konnten sie das Isomorin nicht erhalten, wohl aber Phloroglucin und einen öligen Körper, der, trocken destillirt, Resorcin lieferte.

Bei der Oxydation des Morins mit Salpetersäure (in Eisessigsuspension) erhielten diese Chemiker β-Resorcylsäure:

---

[1]) Loewe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 14, 112. — [2]) A. G. Perkin u. Pate, Journ. chem. soc. 67, 649; A. G. Perkin u. Bablich, ibid. 69, 792.

COOH
OH
OH

während Wagner seiner Zeit auf diese Weise Styphninsäure, Hlasiwetz und Pfaundler aber nur Oxalsäure bekamen.

Als Benedikt[1] das Morin mit Sand gemischt destillirte, erhielt er neben Resorcin einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_5$, er krystallisirte aus Wasser in feinen, gelben Nadeln und erhielt den Namen Paramorin.

A. G. Perkin und Bablich[2], welche die Kalischmelze des Morins unter genau bestimmten Bedingungen wiederholten (1 Thl. Morin mit 10 Thln. Kali und etwas Wasser wurden eine Stunde bei 150 bis 160° erhitzt), erhielten Phloroglucin und β-Resorcylsäure; ebenso gab der Morintetramethyläther Dimethyl-β-Resorcylsäure. Diese zweite Reaction zeigt klar, daß die Hydroxylgruppen des Resorcinrestes im ursprünglichen Morinmolecül intact sind. Das Morin enthält gerade so viel OH-Gruppen wie das Quercetin, mit welchem es überhaupt viel Aehnlichkeit hat; der Unterschied besteht nur darin, daß im Morin der Resorcylrest dort anzunehmen ist, wo im Quercetin der Rest des Brenzcatechins steht.

Für die Constitution des Morins ergiebt sich also folgendes Bild (nach A. G. Perkin und Bablich):

OH
O
OH— (4, 3, 2, 1) C— (2′, 3′, 1′, 4′, 6′, 5′) —OH
C—OH
CO
OH

1, 3, 2′, 4′-Tetraoxyflavonol

Nach Herzig verhält sich Morin in manchen Punkten verschieden von den übrigen Flavonderivaten. So z. B. ist es in reinem Zustande vollkommen weiß, es liefert ferner kein krystallisirbares Acetylderivat, es bildet ein Tetrabromid, während die Flavonole nur Dibromide liefern. Sehr merkwürdig ist auch noch die Entstehung eines Tetrabrommorin-Aethyläthers, wenn Morin in alkoholischer Lösung bromirt wird, ein Fall, der ohne jede Analogie bei den Flavonderivaten dasteht.

Zieht man noch in Betracht, daß bei der Spaltung des Morins Glycolsäure[3] nicht nachgewiesen werden konnte, so sind nach Herzig noch andere Morinformeln zu berücksichtigen:

[1] Benedikt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 606. — [2] A. G. Perkin und Bablich, Journ. chem. soc. 69, 797. — [3] Dieser Umstand dürfte wohl nicht schwer ins Gewicht fallen, denn bei der Quercetinspaltung kann die Glycolsäure ebenfalls nicht gefaßt werden, sie zersetzt sich eben zu leicht.

OH O C—OH C—OH OH CO OH OH

oder

OH CO C—OH C (?) OH OH

Tetramethylmorin, $C_{15}H_6O_3(O.CH_3)_4$. Durch mehrtägiges Erwärmen von Morin mit einem Ueberschuß von Kali und Jodmethyl in Holzgeistlösung. Schwach gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 131 bis 132°, mäßig löslich in Alkohol.

Monoacetyltetramethylmorin, $C_{15}H_5O_2(OCH_3)_4(O.C_2H_3O)$. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 167°.

Dimethylmorin, $C_{15}H_8O_5(O.CH_3)_2$. Entsteht bei der Methylirung neben dem Tetramethyläther, in Alkalien löslich. Gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 225 bis 227°.

Tetrabrommorinäthyläther, $C_{15}H_5Br_4O_6(OC_2H_5) + 4H_2O$. Bei der Einwirkung von Brom auf in Alkohol gelöstes Morin erhielten Benedikt und Hazura sowohl wie A. G. Perkin und Bablich Monoäthyltetrabrommorin. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und verliert im Vacuum oder bei 100° 2 Mol. Krystallwasser[1]). Schmelzpunkt 155°.

Acetyltetrabrommorinäthyläther, $C_{15}HBr_4O_2(OC_2H_3O)_4OC_2H_5$. Wird beim Kochen des bei 100° getrockneten Tetrabromäthyläthers mit Essigsäureanhydrid erhalten[1]). Schmelzpunkt 116 bis 120°.

Tetrabrommorin, $C_{15}H_6Br_4O_7$. Wurde von Benedikt und Hazura[2]) erhalten durch Behandeln des Aethyläthers mit Zinnchlorür und Salzsäure, einfacher von Perkin und Bablich[3]) durch Bromiren von in Eisessig suspendirtem Morin. Feine, fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 258° (nach dem Trocknen bei 110°). Färbt ungebeizte Wolle und Seide in schwach saurem Bade direct gelb an.

Perkin und Bablich hatten durch Erhitzen von Tetrabrommorinäthyläther mit Jodwasserstoff eine bei 285° schmelzende Substanz erhalten und für Tetrabrommorin erklärt, Herzig jedoch zeigte, daß hierbei Morin entsteht.

[1]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 18, 700. — [2]) Benedikt u. Hazura, l. c. — [3]) A. G. Perkin u. Bablich, l. c.

Pentaacetyltetrabrommorin, $C_{15}HBr_4O_2(OC_2H_3O)_5 + 2H_2O$. Weiße Nadeln (aus Alkohol), Schmelzpunkt 192 bis 194° (P. u. B., H.).

. Morinkalium, $C_{15}H_9O_7K$. Scheidet sich beim Behandeln einer alkoholischen Morinlösung mit Kaliumacetat in glänzenden, orangefarbigen Nadeln aus[1]).

Morinnatrium, $C_{15}H_9O_7Na$ [1]).

Morinsulfosäure (B. u. H.), $C_{15}H_9O_7SO_3H + 2H_2O$. Entsteht beim Erwärmen von Morin mit concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Gallertartige, aus feinen, langen Nadeln bestehende Masse (aus Wasser), getrocknet ein bräunlich gelbes Pulver. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether. Mit Brom entsteht damit Tribromphloroglucin.

Anhydromorinsulfat (P. u. B.), $C_{15}H_8O_6.H_2SO_4$. Entsteht durch Zufügen von concentrirter Schwefelsäure zu einer kochenden Eisessiglösung von Morin, wobei dieses 1 Mol. H_2O verliert. Orangegelbe Krystalle, werden durch Wasser sofort zersetzt.

Morinhydrobromid, $C_{15}H_{10}O_7HBr$. Glänzende, orangerothe Nadeln.

Morinhydrochlorid, $C_{15}H_{10}O_7HCl$, und Morinhydrojodid, $C_{15}H_{10}O_7HJ$, gleichen in Allem dem Bromhydrate.

Disazobenzolmorin, $C_{15}H_8O_7(C_6H_6N_2)_2$ [2]). Wird wie das Euxanthonderivat dargestellt. Röthlich braunes, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, unlöslich in kochendem Alkohol oder Eisessig, ziemlich löslich in Nitrobenzol. Wird von kochenden Alkalien mit braunrother Farbe gelöst.

Die Ausbeute an Azoverbindung ist sehr gering, es bildet sich viel rothes Harz daneben (vielleicht eine Trisazoverbindung?).

Das Färben mit Gelbholz.

Seine Hauptverwendung findet das Gelbholz in der Wollfärberei, besonders zum Nüanciren und als Untergrund für Schwarz.

Auf Wolle, die mit 3 bis 4 Proc. Kaliumbichromat angesotten wurde (1 bis 1½ Stunden), erhält man mit 20 bis 80 Proc. Gelbholz helle bis dunkle Olivgelb.

Auf Thonerde giebt Gelbholz verschiedene Gelb, je nachdem in einem oder zwei Bädern gefärbt wird; 4 Proc. Aluminiumsulfat, 2 Proc. Oxalsäure (dient zur Zersetzung des Morinkalkes), 20 bis 40 Proc. Gelbholz z. B. giebt eine lebhafte Nüance (= Einbadmethode).

Die lebhaftesten und echtesten gelben Töne wurden auf Zinnbeize erzielt; die Wolle wird z. B. mit 8 Proc. Zinnsalz und 8 Proc. Weinstein gebeizt (1 bis 1½ Stunden) und im besonderen Bade bei 80 bis 100° mit 20 bis 40 Proc. Gelbholz gefärbt.

Oder in einem Bade: 8 Proc. Zinnchlorür, 4 Proc. Weinstein, 2 Proc. Oxalsäure und 40 Proc. Gelbholz.

[1]) A. G. Perkin und Wood, Proc. chem. soc. 1897—1898, S. 56. — [2]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 73, 666.

Kupfersulfat als Beize giebt ein Oliv, Ferrosulfat ein dunkles Oliv.

Die Gelbholzfarben sind nicht recht lichtbeständig, sie verwandeln sich allmählich in ein mattes Braun, dagegen widerstehen sie ziemlich gut dem Walken mit Seife und schwachen Alkalien. Sie werden nur noch sehr wenig (für Blauholzschwarz) gebraucht.

Gelbholz-Import von Havre und Hamburg.

Jahr	Tonnen	Preis pro 50 kg Frcs.	Gelbholz-Extract fest nach Hamburg	
1868	9 250	13 —7,5		
1870	6 800	11 —6		
1872	11 790	11,2—7	1876	1 800 Kisten
1874	10 200	11,2—6,2	1880	1 350 „
1876	20 300	9,5—6,2	1885	2 100 „
1878	10 000	10 —6,2	1890	1 600 „
1880	16 000	12 —7,3	1894	1 400 „
1882	19 800	9,5—5	1895	1 700 „
1884	27 830	8 —4,7	1896	1 100 „
1886	13 000	8 —5	1897	950 „
1888	21 400	7,2—4,7	1898	1 350 „
1890	25 850	7,5—4,7		
1891	12 200	6,6—4,1		
1892	12 700	9,5—4,3		
1893	27 200	9,5—4,3		
1894	25 200	8,1—3,2		
1895	23 000	5,6—3,7		
1896	19 430	5,6—3,75		
1897	13 815	6,0—3,75		
1898	4 100	6,2—3,75		

Atrocarpus integrifolia.

Atrocarpus integrifolia (Urticaceae) ist ein großer, überall in Indien, Birma und Ceylon cultivirter Baum, bekannt unter dem Namen „Jack-Baum" („Jack-fruit-tree"). Das Holz, das auf frischer Schnittfläche eine gelbe Farbe besitzt, aber an der Luft bald dunkler und schließlich mahagonifarben wird, findet für die Herstellung von Möbeln, als Bauholz u. s. w. viel Verwendung (gutes Furniturholz).

Die Eingeborenen auf Java, in Indien u. s. w. benutzen das geraspelte Holz, um mit Alaun gebeizte Seide gelb zu färben (die Gewänder der birmesischen Priester z. B.).

Das Jackholz besitzt viel Aehnlichkeit mit dem Gelbholz, es ist aus

diesem Grunde von A. G. Perkin und Cope[1]) untersucht worden, wobei Morin als der eigentlich färbende Bestandtheil gefunden wurde.

Bestandtheile von Atrocarpus integrifolia.

1. Morin.

Das gepulverte Holz wurde mit kochendem Wasser extrahirt, die Flüssigkeit mit Bleiacetat versetzt und das Bleisalz (im Filtrat davon befindet sich das Cyanomaclurin) durch kochende verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Um ein schwer filtrirbares Harz abzuscheiden, wurde Chlorbariumlösung hinzugefügt, das Bariumsulfat riß die Verunreinigungen mit nieder und das Filtrat wurde nun mit Aether extrahirt.

Der Aetherabdampf war, nachdem er zweckentsprechend durch Umkrystallisiren gereinigt worden war, Morin; die charakteristischen Verbindungen dieses Farbstoffes mit Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure wurden analysirt und verhielten sich genau so wie die entsprechenden Derivate von Gelbholzmorin.

2. Cyanomaclurin.

Im Filtrate vom Morinblei befand sich ein leicht lösliches Bleisalz; durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde das Blei niedergeschlagen, aus dem etwas eingeengten Filtrat konnte durch Zusatz von Kochsalz ein schwarzer Theer gefällt werden. Die jetzt fast farblose Flüssigkeit wurde mit Essigäther extrahirt, das Lösungsmittel verdunstet und die zurückbleibende halbfeste Masse nach dem Abpressen aus Essigäther, Essigsäure u. s. w. umkrystallisirt. Aus verdünnter Essigsäure scheiden sich nach längerem Stehen Prismen ab, die Aehnlichkeit mit Rohrzucker haben.

Diese neue Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_7$ oder $C_{15}H_{12}O_6$. Erhitzt, beginnt sie sich bei 200° zu schwärzen und zersetzt sich plötzlich bei 250°.

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bleiacetat giebt keine Fällung, wohl aber Bleiessig einen weißen Niederschlag. Charakteristisch ist das Verhalten der Substanz gegen verdünnte Alkalien; beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge z. B. entsteht eine tief indigoblaue Färbung, welche nach einiger Zeit in Grün und schließlich in Braungelb übergeht. Da die Verbindung gebeizte Zeuge nicht anfärbt, im Jackholz also gewissermaßen dieselbe Rolle spielt, wie das Maclurin im Gelbholze, so haben ihr die Entdecker den Namen Cyanomaclurin beigelegt.

Kocht man eine wässerige Lösung von Cyanomaclurin, so entstehen Substanzen, die mit den „Catechinanhydriden" Etti's Aehnlichkeit haben; die Aenderung der Farbe des frisch geschnittenen Holzes von Gelb zur Mahagonifarbe beruht wahrscheinlich auf der Bildung solcher braunroth gefärbten Zersetzungsproducte.

Durch Verschmelzen mit Aetzkali wurden, in allerdings nur sehr schlechter Ausbeute, Cresorcincarbonsäure und Cresorcin erhalten:

[1]) A. G. Perkin und Cope, Journ. chem. soc. 67, 937.

CH3, OH, COOH—, OH (Strukturformel) — CH3, OH, OH (Strukturformel)

Cyanomaclurindisazobenzol.

Ebenso wie Maclurin, besitzt das Cyanomaclurin die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. Diazoverbindung zu combiniren (bei Gegenwart von Natriumacetat), wobei eine in scharlachrothen Nadeln (aus Alkohol) krystallisirende Substanz entsteht, der entweder die Formel $C_{15}H_{10}O_6(C_6H_5N_2)_2$ oder $C_{18}H_{14}O_7(C_6H_5N_2)_2$ zukommt.

Diese Disazoverbindung färbt in schwach saurem Bade Wolle und Seide orangegelb, ähnlich wie die analoge Maclurinverbindung, gebeizter Stoff wird damit nicht gefärbt.

Das Jackholz färbt, wie zu erwarten stand, gebeiztes Zeug ganz ähnlich wie Gelbholz an, also Thonerdebeize kräftig gelb, Chrom olivgelb und Zinn heller gelb.

Oxyketonfarbstoffe.

An die Pyronreihe schließt sich noch das Benzophenonderivat Maclurin an, also ein Oxyketonfarbstoff. Es ist der beständige Begleiter des Morins im Gelbholze und findet sich darin theils frei, theils an Kalk gebunden vor, es macht den wichtigsten Theil der rothgelben, krystallinischen Ablagerungen (die schon von Chevreul untersucht wurden) in den Gelbholzkloben aus.

Wenn die jetzt für das Maclurin angenommene Constitutionsformel richtig ist, so kann man es gewissermaßen als ein geöffnetes Xanthonderivat betrachten:

OH, OH, OH—, —OH, CO, OH (Strukturformel)

Es ist mit den bekannten Oxyketonfarbstoffen in Parallele zu stellen, mit dem Trioxybenzophenon (Alizaringelb A der B. A. S. F.) und dem Trioxyacetophenon oder Gallacetophenon (Alizaringelb C der B. A. S. F.):

OH OH OH— —CO

Trioxybenzophenon

OH OH— —OH —CO—CH_3

Trioxyacetophenon

welche beide gute Beizen- (Baumwoll-) Farbstoffe sind.

Merkwürdig ist nun, daß das Maclurin ein sehr schwacher Farbstoff ist und als solcher, mit dem Morin verglichen, gar nicht in Betracht kommt, obschon es zwei Hydroxyle in Orthostellung besitzt (im Gegensatz zum Morin). Es scheint, daß die Benzophenonfarbstoffe drei Hydroxyle in der gleichen Stellung wie in den Gallussäuren enthalten müssen, um kräftige Beizenfarbstoffe zu sein, denn das von v. Kostanecki[1]) aus Resorcin und Protocatechusäure dargestellte Tetraoxybenzophenon:

OH OH OH— —OH CO

färbt gebeizten Kattun auch nur sehr schwach an.

Das Maclurin giebt sehr charakteristische Verbindungen mit 2 Mol. Diazoderivaten, es sind dies richtige Azofarbstoffe, welche Wolle und Seide gut anfärben.

Im Holze von Atrocarpus integrifolia hat A. G. Perkin neben Morin eine dem Maclurin sehr ähnliche Substanz, das Cyanomaclurin, entdeckt (S. 90), welche ebenfalls Azoverbindungen liefert.

Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$.

Das Maclurin ist im Gelbholze von Wagner[2]) zuerst nachgewiesen und von ihm Moringerbsäure genannt worden.

Hlasiwetz und Pfaundler änderten diese Bezeichnung in Maclurin[3]) (von maclura tinctoria = morus tinctoria) um, sie beschäftigten sich auch eingehend mit der Reindarstellung dieser Verbindung, obwohl schon vor ihnen Delffs[4]) sich damit abgegeben und auch ziemlich reines Maclurin erhalten hatte. Aber Delffs hielt die Moringerbsäure Wagner's für unreines Morin, wohl nur deshalb, weil er dieses nicht genügend kannte.

[1]) v. Kostanecki und Komarowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2000. — [2]) Wagner, Journ. f. prakt. Chem. (1) 60, 82; Ann. Chem. Pharm. 76, 347; 80, 315. — [3]) Hlasiwetz und Pfaundler, Ann. Chem. Pharm. 127, 354. — [4]) Delffs, Denkschr. z. Jubelfeier v. Chelius, Heidelberg 1862; Chem. Centralbl. 1862, S. 284; Jahresber. Liebig und Kopp 1860, S. 278.

Das Maclurin befindet sich in der Flüssigkeit, welche zum Auslaugen des rohen Morins oder des Gelbholzextractes gedient hat. Auch scheiden sich aus den heißen Auszügen bei der Fabrikation des Gelbholzextractes gelegentlich schlammige Bodensätze ab, die, ein fast werthloses Nebenproduct bildend, zum größten Theil aus Maclurin und seiner Kalkverbindung bestehen. Diese Rückstände oder die durch Eindampfen der wässerigen Extracte erhaltenen Massen werden zunächst mit verdünnter Salzsäure durchgerührt und nach dem Abpressen mehrere Male aus heißem Wasser umkrystallisirt.

Das so erhaltene, noch stark gelb gefärbte rohe Maclurin wird dann in heißem Wasser gelöst und mit Essigsäure und wenig Bleizucker versetzt, so daß kein Niederschlag entsteht. Leitet man dann in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so entfärbt das ausfallende Schwefelblei sehr gut, und nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation ist das Maclurin nur noch sehr schwach gefärbt.

Das reine Maclurin krystallisirt aus Wasser in blaßgelben, säulenförmigen Krystallen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Es schmeckt süß und adstringirend; 1 Thl. löst sich in 190 Thln. Wasser von 14°, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Bei 130 bis 140° verlieren die Krystalle das Wasser und schmelzen bei 200°. Das wasserfreie Maclurin stellt ein gelbes krystallinisches Pulver vor.

Zinnchlorür erzeugt in der Lösung einen röthlichgelben, Eisenchlorid einen grünlichschwarzen und Bleiacetat einen gelben, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Maclurin wird durch Alkaloïde, Leimlösung und Albuminate gefällt, kann aber nicht zum Gerben benutzt werden.

Hlasiwetz und Pfaundler berechneten aus ihren Analysen für das Maclurin die Formel $C_{13}H_{10}O_6$ und diese Zusammensetzung des Farbstoffes ist von allen Forschern, die sich später mit diesem Gegenstande beschäftigten (Benedikt, Ciamician und Silber, Perkin u. s. w.), als richtig anerkannt worden, mit Ausnahme von Löwe [1]), welcher die Formel $C_{15}H_{12}O_8$ verlangte. Insbesondere konnte die Formel $C_{13}H_{10}O_6$ von Ciamician und Silber [2]) durch eine Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig bestätigt werden.

Das Maclurin wird leicht durch Alkalien — beim Einkochen mit Aetzkali z. B. — aufgespalten (Hlasiwetz und Pfaundler) und zerfällt dabei in Protocatechusäure und Phloroglucin. Dieselbe Spaltung erleidet es, wie Benedikt fand, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120°, während mit concentrirter Säure neben Phloroglucin ein rother Körper (Rufimorinsäure ?) und Diphloroglucin entsteht.

Während Benedikt beim Kochen des Maclurins mit Zinn und Salzsäure nur Protocatechusäure und Phloroglucin erhielt, konnten Hlasiwetz und Pfaundler [3]) beim Kochen einer mäßig concentrirten Maclurinlösung mit Zink und Schwefelsäure, wobei die anfangs intensiv rothe Färbung

---

[1]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 14, 118. — [2]) Ciamician u. Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1628. — [3]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Jahresber. f. Chem. 1864, S. 558.

der Flüssigkeit schließlich ins Weingelbe übergeht, neben Phloroglucin noch eine andere Verbindung, das Machromin, isoliren.

Die vom Zink decantirte Flüssigkeit wird mit Alkohol (mit dem dritten Theile ihres Volumens) vermischt und mit Aether geschüttelt, so lange sich die Flüssigkeit noch färbt. Die ätherischen Auszüge werden verdampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Bleiacetat gefällt; der Bleiniederschlag wird in kochendem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Verdunsten des Filtrates vom Schwefelblei im luftverdünnten Raume scheiden sich körnige Krystalle aus, die nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, man erhält dann das Machromin in farblosen, glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem Wasser etwas mehr und in Alkohol leicht löslich sind.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{10}O_5 + 3H_2O$. Es reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung. Unter der Einwirkung oxydirender Agentien wird das Machromin leicht in eine blaue Verbindung übergeführt; die Machrominlösungen färben sich schon an der Luft blau, am leichtesten kann man den blauen Körper erhalten, wenn man zu einer wässerigen Lösung Eisenchlorid hinzufügt. Es bildet sich dann ein Niederschlag, der eine dunkle, glänzende, in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe lösliche, amorphe Masse vorstellt; ihre alkoholische Lösung wird durch Zink und Natriumamalgam entfärbt.

Die alkalischen Lösungen des Maclurins verändern sich nach Angabe jener Chemiker sehr leicht beim Stehen an der Luft; man kann dann neben Phloroglucin noch eine amorphe Substanz isoliren, welche ein Bleisalz giebt, in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist und die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_5$ (?) zu haben scheint.

Läßt man eine Lösung von Maclurin in concentrirter Schwefelsäure einige Tage stehen, so bildet sich ein ziegelrother Niederschlag von Rufimorinsäure; dieselbe soll auch beim Kochen von Maclurin mit verdünnter Salzsäure entstehen.

Sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Ammoniak, in letzterem mit purpurrother Farbe, löslich. Beim Kochen mit Alkalien wird Maclurin zurückgebildet.

Diese Rufimorinsäure soll die Formel $C_{16}H_{14}O_9$ (?) haben.

Auf Grund der Spaltungsproducte des Maclurins ertheilte Benedikt demselben die Constitutionsformel:

$$C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\ O\end{cases}$$
$$C_6H_3\begin{cases}OH\\ COOH.\end{cases}$$

Bei der Behandlung von Maclurin mit Benzoylchlorid nach der Methode von Schotten-Baumann erhielten König und v. Kostanecki[1]) ein Pentabenzoylderivat.

[1]) König und v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1996.

Hlasiwetz und Pfaundler hatten schon die Acetylirung versucht, bei Anwendung von Chloracetyl aber nur ein öliges Product gewonnen. Ciamician und Silber [1]) wiederholten diesen Versuch, indem sie mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kochten, und gelangten auf solche Weise zu einem eigenthümlichen krystallisirenden Condensationsproduct $C_{23}H_{18}O_{10}$, welches also 1 Mol. H_2O weniger besitzt als ein Pentaacetylmaclurin, dem die Formel $C_{23}H_{20}O_{11}$ zukommen sollte.

Das Maclurin verhält sich demnach ganz analog wie andere Benzophenonderivate: das Cotoïn (aus der Cotorinde), das als Methylester des Benzoylphloroglucins aufzufassen ist, und das Phloretin (aus der Wurzelrinde verschiedener Obstbäume, in welcher es in Form des Glycosides Phloridzin enthalten ist), das vermuthlich eine ganz ähnliche Constitution besitzt.

Cotoïn nämlich giebt beim Acetyliren eine Verbindung, welche ebenfalls 1 Mol. H_2O weniger enthält als das zu erwartende Diacetylproduct, dieses Condensationsproduct ist das Acetat des Monomethyl-metadioxyphenylcumarins:

$$\begin{array}{l} C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}O.CH_3\\OH\\OH\end{array}\right. \\ | \\ CO.C_6H_5 \end{array} + 2\,C_4H_6O_3 = \begin{array}{l} C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}O.CH_3\\O.CO.CH_3\\O\end{array}\right. \\ |\qquad\qquad CH{>}CO \\ C\left\langle\begin{array}{l}=CH\\C_6H_5\end{array}\right. \end{array} + H_2O + 2\,C_2H_4O_2,$$

Cotoïn — Acetylmethyl-m-dioxyphenylcumarin

und ein ähnliches Condensationsproduct giebt auch das Phloretin.

Wenn also das Maclurin nach König und v. Kostanecki als Pentaoxybenzophenon aufzufassen ist, so hätte das entsprechende Condensationsproduct die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right. \\ | \\ CO.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right. \end{array} + 5\,C_4H_6O_3 = \begin{array}{l} C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}OCO.CH_3\\OCO.CH_3\\O\end{array}\right. \\ C{=\!=}CH{>}CO \\ | \\ C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}OCO.CH_3\\OCO.CH_3\end{array}\right. \end{array} + H_2O + 5\,C_2H_4O_2,$$

Maclurin — Acetat des Tetraoxyphenylcumarins

also eines Tetraacetyl-Tetraoxyphenylcumarins.

Wird dieser Körper mit Jodwasserstoffsäure gekocht, so entsteht eine in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirende und Krystallwasser enthaltende Verbindung, die bei 270° noch nicht schmilzt. Die Analysen derselben stimmen auf eine Formel $C_{15}H_{10}O_6$ bis $C_{19}H_{14}O_8$.

Wenn nun auch die von König und v. Kostanecki zuerst für das Maclurin angenommene Formel:

[1]) Ciamician und Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 423, 1628; 28, 1393.

OH

OH— 3 4 5 —OH   5' 4' 3' —OH

2 6 1   6' 2' 1'

OH   CO

1, 3, 5, 3', 4'-Pentaoxybenzophenon

recht wahrscheinlich geworden ist, so muß dieselbe immerhin noch mit einigem Vorbehalt gegeben werden, denn es ist z. B. noch nicht gelungen, Verbindungen dieser Substanz mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu erhalten.

Die färbenden Eigenschaften des Maclurins sind sehr geringe; auf mit Thon gebeiztem Kattun erzeugt es ein schwaches Gelb, auf Chrom ein schmutziges Gelbgrün, auf Eisen ein sehr schwaches Grau.

Tribrommaclurin, $C_{13}H_7Br_3O_6 + H_2O$. Entsteht (nach Benedikt) durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf in Wasser suspendirtes Maclurin. Mikroskopisch feine, weiße Nädelchen (aus Alkohol).

Pentabenzoylmaclurin, $C_{13}H_5O(O.CO.C_6H_5)_5$. Derbe, glitzernde Kryställchen, Schmelzpunkt 155 bis 156°.

Azoverbindungen des Maclurins.

Von A. G. Perkin[1]) ist die Entdeckung gemacht worden, daß eine Gelbholzextractlösung mit Diazobenzol sich kuppeln läßt, unter Bildung eines neuen Farbstoffes, der unter dem Namen „Patent-Fustin" in den Handel gebracht worden ist.

Von den beiden im Gelbholze vorkommenden färbenden Substanzen, Morin und Maclurin, ist es hauptsächlich das letztere, welches mit Diazoverbindungen sehr leicht reagirt, unter Bildung schön gefärbter, krystallisirender Verbindungen, während Morin zwar auch eine Azoverbindung, aber nur in schlechter Ausbeute, liefert.

Azobenzolmaclurin, $C_{13}H_8O_6(N_2C_6H_5)_2$. Wird eine schwach alkalische Lösung von 1 Mol. Maclurin mit 2 Mol. Diazobenzolsulfat versetzt, so entsteht sofort ein rother Niederschlag eines Körpers, welcher als eine Verbindung von Maclurin mit zwei Azobenzolresten aufzufassen ist. Der in den gebräuchlichen Solventien schwer lösliche Körper krystallisirt aus Nitrobenzol in feinen, lachsfarbigen Nadeln, aus Eisessig in alizarinrothen Nadeln und aus einem mit Alkohol versetzten Gemisch von Eisessig und Nitrobenzol in glänzenden Prismen. Er schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 270°, bei raschem bei 276 bis 277°.

In Alkalien löst er sich mit orangerother Farbe, eine solche Lösung wird durch Zinkstaub sofort entfärbt.

Was nun die Constitution dieser Verbindung betrifft, so muß angenommen werden, daß die Azoreste im Phloroglucinkern sitzen, denn Protocatechu-

[1]) Bedford und A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 67, 933; A. G. Perkin, ibid. 71, 186.

säure reagirt nicht mit Diazoverbindungen, wohl aber, wie von *Weselsky* und *Benedikt* gefunden wurde, das *Phloroglucin* unter Bildung von *Benzolazophloroglucin*, $(OH)_3C_6H.(N_2C_6H_5)_2$.

Die Constitution des Maclurinazokörpers ist demnach vermuthlich — wenn ihr die oben discutirte Maclurinformel zu Grunde gelegt wird —

```
                  N=N—C6H5    OH
                              |
          OH—/ \—OH          / \—OH
C6H5N=N—|    |           |    |
            \ /            \  /
             |   \        /
             OH    CO
```

Das *Benzolazomaclurin* und seine Homologen färben ungebeizte und gebeizte Wolle und Seide. Im ersteren Falle erhält man in schwach saurem Bade je nach der Concentration desselben hellorange bis braune Nuancen, auf chromgebeizter Wolle oder *Seide* werden diese etwas tiefer.

Auf *Baumwolle* entsteht mit Thonerdebeize ein *Orangeroth*, mit *Eisen* ein Oliv bis tiefes Braun. Diese Färbungen sind ziemlich seifenecht.

Acetylirung des Benzolazomaclurins. Wenn Benzolazomaclurin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht wird, so erhält man ein rothes Product, welches, zwischen Fließpapier abgepreßt und bei 100° getrocknet, zunächst mit Alkohol ausgekocht und dann aus siedendem Cymol, dem man eine Spur Alkohol zusetzt, umkrystallisirt wird. Man bekommt auf diese Weise ein *Triacetylderivat*, und auch bei siebenstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid wird an diesem Resultate nichts geändert.

Es werden hier demnach nicht alle fünf Hydroxylgruppen, sondern nur drei acetylirt, und zwar, da von *Perkin* nachgewiesen wurde, daß das *Azobenzolphloroglucin* sich ganz ähnlich verhält und nur eine *Monoacetyl*- statt einer *Triacetylverbindung* liefert, die beiden Hydroxyle im *Protocatechusäure*- und eines im Phloroglucinrest. *Perkin* glaubt diese merkwürdige Erscheinung durch die Annahme erklären zu können, daß in diesen Azobenzolverbindungen zwei Hydroxyle in die *Ketoform* übergegangen sind, und zwar diejenigen, welche sich in der *Ortho*-Stellung zu den beiden Azoresten befinden [1]).

Triacetylazobenzolmaclurin, $C_{13}H_5O_6(C_2H_3O)_3(N_2C_6H_5)_2$. Feine, glänzende, orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkte 240 bis 243°. In kalten, verdünnten Alkalilaugen unlöslich, löst es sich beim Kochen allmählich mit orangerother Farbe darin auf, Säuren fällen freies Azobenzolmaclurin aus.

Orthotoluolazomaclurin } $C_{13}H_8O_6(N_2C_6H_4CH_3)_2$, sind der ein-
Paratoluolazomaclurin }
fachen Azoverbindung sehr ähnlich.

[1]) Die Körper hätten dann vermuthlich die tautomere Hydrazoformel.

Paranitroazobenzolmaclurin, $C_{13}H_8O_6(N_2C_6H_4NO_2)_2$. Feine, braune Nadeln.

Azobenzolmaclurinsulfosaures Natrium, $C_{13}H_8O_6(N_2C_6H_4SO_3Na)_2$. Orangerothe, mikroskopisch feine Nadeln, in Wasser ziemlich löslich, erzeugen auf ungebeizter Wolle oder Seide orangegelbe bis orange Nuancen.

Synthesen in der Flavonreihe.

Betrachtet man die Formel des Flavons:

(H)
O (H) .
C — C_6H_5,
C—H
CO

so sieht man, daß es unter Zuhülfenahme von zwei Wasserstoffatomen in der durch die punktirte Linie angedeuteten Weise aufgespalten werden kann zu dem Benzylidenorthooxyacetophenon:

OH
CH—C_6H_5
CH
CO

Es war also die Möglichkeit vorhanden, von dieser Substanz ausgehend, den Ringschluß zum Flavon zu bewerkstelligen.

Es hat nun v. Kostanecki in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern eine ganz allgemeine Methode zur Synthese des Flavons und seiner Derivate ausgearbeitet, bei welcher in der That Orthooxybenzalacetophenonderivate als Ausgangsmaterial benutzt werden.

Dies geschieht auf folgendem Wege, wobei als Beispiel die Synthese des Flavons selbst gewählt ist [1]):

Orthooxybenzalacetophenon [2]):

—OH
—CO—CH=CH.C_6H_5

wird zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylirt, das Acetylderivat in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom in das Dibromid verwandelt:

[1]) Feuerstein und v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1757. — [2]) Dieselben, ibid. 31, 710.

C_6H_4 (—O.CO.CH$_3$, —CO—CH.Br—CH.Br.C$_6$H$_5$)

2'-Acetoxybenzalacetophenondibromid

Die alkoholische Lösung dieses Dibromides färbt sich auf Zusatz von Alkali vorübergehend röthlichgelb, dann hellgelb, auf Versetzen dieser Lösung mit Wasser fällt ein bromfreies Product, das **Flavon**, aus. Von vornherein konnte die Reaction nach zwei verschiedenen Wegen verlaufen; zuerst erfolgt Verseifung der Acetylgruppe, dann aber konnte sie entweder nach der Gleichung:

O[H Br] ... C—CH—C$_6$H$_5$ [H Br] ... CO — 2 HBr = O ... C=CH—C$_6$H$_5$ ... CO

Benzalcumaranon

oder:

O[H Br] ... C—[H]—C$_6$H$_5$, C—[Br].H ... CO — 2 HBr = O ... C—C$_6$H$_5$, C—H ... CO

Flavon

zu einem **Benzalcumaranon** oder zum **Flavon** führen. **Benzalcumaranon** ist zuerst von **Friedländer** und **Neudörfer**[1]) dargestellt worden, es verhält sich aber ganz anders wie der hier gewonnene Körper, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure orangegelb und giebt mit Alkalien als Spaltungsproduct neben Harz (und vielleicht Benzaldehyd) nur Benzoësäure. Daß die von **Feuerstein** und **Kostanecki** dargestellte Substanz wirklich nur Flavon sein kann, ergiebt sich aus dem Studium ihrer Zersetzung mit Alkalien. Sie verhält sich hierbei genau so wie das **Chrysin** nach der Untersuchung von **Piccard**, denn man erhält beim Kochen mit 30 procentiger Kalilauge: 1. **Acetophenon**, 2. **Orthooxyacetophenon**, 3. **Salicylsäure**, 4. **Benzoësäure**.

Die Flavonspaltung verläuft also nach zwei Richtungen (wie schon in der Einleitung S. 19 beschrieben):

O ... C—C$_6$H$_5$, C.H ... CO + H_2O = OH ... CO—CH=C(OH)—C$_6$H$_5$

[1]) **Friedländer** und **Neudörfer**, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 177.

$$= \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{—CO—CH}_2\text{—CO.C}_6\text{H}_5$$

Orthooxybenzoylacetophenon

Das (hypothetische) Benzoylacetophenon kann nun unter H_2O-Aufnahme sowohl die Säure- als die Ketospaltung erleiden:

I. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{—CO—CH}_2\text{—}\overset{}{\text{CO—C}_6\text{H}_5}$ (+ H | OH) $= \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{—CO.CH}_3 + \text{COOH—C}_6\text{H}_5$.

Oxyacetophenon Benzoësäure

II. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{—CO—CH}_2\text{—CO.C}_6\text{H}_5$ (+ OH | H) $= \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{—COOH} + \text{CH}_3\text{—CO.C}_6\text{H}_5$

Salicylsäure Acetophenon

Die Spaltung I. geht ganz glatt vor sich, wenn das Flavon mit Natriumalkoholatlösung gekocht wird.

Flavon. Das Flavon krystallisirt aus Ligroïn in weißen Nadeln, die bei 97⁰ schmelzen; in Wasser ist es unlöslich, in allen organischen Solventien dagegen leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen, die Lösung zeigt eine schöne, aber ziemlich schwache, bläuliche Fluorescenz (während beim Xanthon diese Fluorescenz sehr intensiv ist). Flavon läßt sich unzersetzt destilliren.

Nach dieser Methode sind jetzt schon eine ganze Anzahl von Flavonabkömmlingen dargestellt worden.

3-Oxyflavon[1]) aus dem Benzalresacetophenonmonoäthyläther:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O—C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_5$ wird zu: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O—C}_6\text{H}_3<\begin{matrix}\text{O—C—C}_6\text{H}_5\\ \| \\ \text{CO—C—H}\end{matrix}$

3-Aethoxyflavon

Der Aethyläther wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entäthylirt. Weiße Krystalle (centimeterlange Nadeln), Schmelzpunkt 240⁰. Löst sich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe, in Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz. Die

[1]) Emilewicz und v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 696.

Krystalle der Aethoxyverbindung färben sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure gelb, ihre Lösung zeigt prachtvoll blaue Fluorescenz.

3, 4'-Dioxyflavon [1]). Durch Condensation von Päonol (Resacetophenonmonomethyläther) mit Anisaldehyd entsteht das Anisalpäonol:

$$CH_3.O-C_6H_3(OH)-CO-CH{=}CH-C_6H_4O.CH_3$$

und aus diesem das:

$$CH_3-O-C_6H_3<\begin{matrix}O-C-C_6H_4-O.CH_3\\ \| \\ CO-C-H\end{matrix}$$

3-Methoxy-4'-Methoxyflavon

welches durch Jodwasserstoff übergeführt wird in das 3-4'-Dioxyflavon:

$$OH-C_6H_3<\begin{matrix}O-C-C_6H_4-OH\\ \| \\ CO-C-H\end{matrix}$$

2-Oxyflavon [2]). Beim Condensiren von Chinacetophenonmonoäthyläther:

$$C_2H_5.O-C_6H_3(OH)-CO.CH_3$$

mit Benzaldehyd entsteht sogleich ein Dihydroflavon, das 2-Aethoxyflavanon, da sich hier zuerst ein Aldol bildet:

$$C_2H_5O-C_6H_3(OH)-CO-CH_2.CH.OH-C_6H_5$$

$$= C_2H_5O-C_6H_3<\begin{matrix}O\boxed{H\ OH}CH-C_6H_5\\ CO-CH_2\end{matrix} = C_2H_5O-C_6H_3<\begin{matrix}O-CH-C_6H_5\\ CO-CH_2\end{matrix}$$

2-Aethoxyflavanon

[1]) v. Kostanecki und Osius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 321. —
[2]) v. Kostanecki, Levi und Tambor, ibid. 32, 326.

Mit Brom entsteht daraus ein **Bromderivat** (I.), das mit Alkalien Bromwasserstoff abspaltet und in 2-**Aethoxyflavon** (II.) übergeht:

O; $CH—C_6H_5$; CHBr; C_2H_5O; CO
I.

$= HBr +$

O; $C—C_6H_5$; C—H; C_2H_5O; CO
II.

woraus mit Jodwasserstoff das Oxyflavon gebildet wird.

α-**Naphtoflavon**[1]) aus:

OH; $—CO—CH{=}CH.C_6H_5$ ⟶ O——C—C_6H_5; —CO—C—H

2-**Bromflavon**[2]):

OH; Br; $CO—CH{=}CH—C_6H_5$

giebt:

O; $C—C_6H_5$; CH; Br; CO

Im Gegensatz zu diesen Reactionen liefert das **Dibromid** des **Acetyl-piperonalresacetophenonmonomethyläthers** einen **fünfgliederigen** Ring mit Alkalien[3]):

$O.CO.CH_3$; $C_2H_5—O—$; $CHBr—CHBr—C_6H_3<^O_O>CH_2$; CO

giebt:

O; $C_2H_5—O—$; $C{=}CH—C_6H_3<^O_O>CH_2$; CO

3-Aethoxypiperonalcumaranon

---

[1]) v. **Kostanecki**, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 705. — [2]) v. **Kostanecki** und **Ludwig**, ibid. 31, 2951. — [3]) **Emilewicz** u. v. **Kostanecki**, ibid. 32, 309.

und ebenso giebt Piperonalorthooxyacetophenon[1]) nicht wie die Benzalverbindung ein Flavon, sondern ein Cumaranonderivat:

$$\text{OH-}C_6H_4\text{—CO—CH=CH—}C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$$

giebt:

$$C_6H_4<^{O}_{CO}>C\text{=CH—}C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$$

Piperonalcumaranon

Der Einfluß der Gruppe $<^{O}_{O}>CH_2$ ist also ein sehr merkwürdiger, wir haben es hier mit einer interessanten Art von „Fernewirkung" zu thun.

Gruppe des Hämatoxylins und des Brasilins.

Farbstoffe des Blauholzes und des Rothholzes.

Der zu den wichtigsten natürlichen Farbstoffen zu zählende Farbstoff des Blauholzes ist dem des Rothholzes in chemischer Beziehung außerordentlich ähnlich, auch ist dies leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die Pflanzen, aus welchen dieselben gewonnen werden, der gleichen Familie, derjenigen der Leguminosen, angehören.

Trotz einer Unzahl von Untersuchungen ist die Constitution dieser Farbstoffe noch nicht völlig aufgeklärt; es geht aber aus allen jenen Arbeiten hervor, daß sie einander sehr nahe stehen, und daß der schon von Liebermann und Burg ausgesprochene Satz: „Hämatoxylin und Brasilin verhalten sich zu einander wie Purpurin zu Alizarin" den hier vorliegenden Thatsachen vollkommen entspricht.

Beide Farbstoffe kommen in der Pflanze in einer Art von Leukoverbindung vor (welche ihrerseits wahrscheinlich noch glycosidartig gebunden ist), und diese geht leicht durch vorsichtige Oxydation in den um zwei Wasserstoffatome ärmeren eigentlichen Farbstoff über.

Genau untersucht wurde bis jetzt ein von Schall und Dralle entdecktes Oxydationsproduct des Brasilins; es gelang Feuerstein und v. Kostanecki, dasselbe in das Fisetol, in das Endproduct des Fisetin-Abbaues, aufzuspalten, wodurch der schon von Schall und Dralle vermuthete Zusammenhang von Brasilin (und Hämatoxylin) mit der Flavon- bezw. Pyrongruppe bewiesen worden ist.

[1]) Feuerstein und v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 315.

Diese interessante Entdeckung zusammen mit der von Herzig (und Gilbody und W. H. Perkin jun.) gemachten, daß man im Hämatoxylin und Brasilin vier Wasserstoffatome wegoxydiren kann, läßt wohl auf eine baldige Lösung des wichtigen Problems, die endgültige Erkennung der Constitution dieser Körper, hoffen.

Diese Farbstoffe haben stark sauren Charakter, geben mit Metalloxyden gefärbte Lacke, und darauf beruht ihre wichtige tinctorielle Verwendung; es sind Beizenfarbstoffe, da sie beide wenigstens zwei orthoständige Hydroxyle besitzen. Rothholz findet hauptsächlich zum Roth-Färben und -Druck Verwendung, die Bedeutung des Blauholzes aber liegt in der wichtigen Eigenschaft desselben, mit Eisen- oder Chromoxyd sehr echte schwarze Lacke zu geben; es beruht dies auf der Entstehung höherer Oxydationsstufen des Hämatoxylins.

Blauholz.

Die ersten, welche Blauholz in Europa importirten, waren die Spanier, welche nach der Entdeckung Amerikas in den südlicheren, von ihnen zuerst besuchten Gegenden jenen Baum fanden, dessen Anwendung vielleicht den Eingeborenen schon bekannt war, und welchem sie den Namen Palo campechio oder Lignum campechianum gaben, nach der Campèche-Bay (Mexiko), woselbst sie ihn zuerst in größerer Menge antrafen.

Man war anfangs mit den mittelst Blauholz erzielten Farben wenig zufrieden, weil dieselben zu wenig echt waren, ja die Anwendung dieses Farbholzes wurde aus diesem Grunde in England bei Strafe verboten (vermuthlich aber nur, um den spanischen Handel zu schädigen); erst in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts lernte man die Blauholzfarben besser und haltbarer gestalten, gleichzeitig ging aber auch der westindische Handel aus den Händen der Spanier in die der Engländer über.

Der Baum Haematoxylon campechianum, der diesen Farbstoff liefert, gehört zur Familie der Caesalpiniaceae (10. Classe, 1. Ordnung des Linné'schen Systems, es gehört unter Anderen zu dieser Familie der bekannte, in Südeuropa so häufige Judasbaum, Cercis siliquaster, sowie der Johannisbrotbaum, Ceratonia siliqua), er hat gefiederte, aus drei bis vier Paaren verkehrt eiförmiger Blättchen zusammengesetzte Blätter und traubig angeordnete, zygomorphe, aber nicht schmetterlingsförmige Blüthen. Die Frucht ist eine nicht aufspringende Hülse.

Der Baum wird 12 bis 16 m hoch und bildet häufig ziemlich dichte Wälder, cultivirt wird er nicht. Er bewohnt hauptsächlich die atlantische Seite von Centralamerika, Mexiko sowie die Antillen.

Die Hölzer führen den Namen des Ursprungslandes oder des Verschiffungshafens; letzterer spielt die größere Rolle in der Schätzung der Qualität des Holzes, denn im gleichen Lande liefert fast nie ein Hafen das gleiche Holz wie der andere. Jedes Land hat auch seinen eigenen Schnitt.

Im Allgemeinen sind die Hölzer aus Centralamerika und aus Mexiko

(ausgenommen Tabasco) besser als diejenigen von den Antillen; unter den Antillenhölzern sind wiederum die von Haïti (San Domingo) die geschätzteren. Man unterscheidet demnach etwa folgende Sorten:

Mexiko:
- Tabasco
- Campèche
  - Carmen al Laguna
  - Champoton
  - Campèche
- Yucatan
  - Isla de Piedras
  - Yalton
  - Sisal
  - Silam
  - Yalahan
  - Holbox
  - Cuyo
  - Isla de Mugères
  - Tülam

Haïti-Holz:
- Porte de Paix
- Cap Haïtien
- Fort Liberté
- Jacquemel
- Baineh
- Acquin
- Cayes
- Grandes Salines
- Sérémie
- Miragoane
- Petit Goaves
- Port-au-Prince
- St. Marc
- Artibonito
- Gonaives

San Domingo:
- Monte Christi
- Manganilla
- Juanita-Bay
- Sabanita
- Porto Plato
- Sanchoz
- St. Domingo

Cuba: Zwei kleinere Häfen, gewöhnlich nur Cuba genannt.

Honduras: Belize-Estate.

Jamaica:
- Port Mora
- Kingston
- Milkriver
- Harbour-Island
- Carlisle-Bay
- Alligator Pond
- Blackriver
- Whitehouse-Bay
- Savannay la Mar
- Negril
- Green Island
- Martego-Bay
- Falmouth
- Santa Anna
- Ocho-Rios
- Ora-Pabezo
- Port Maria
- Annotto-Bay.

Kleine Antillen:
- Gouadeloupe
- St. Lucie
- Grenada.

Die Hölzer laufen hauptsächlich ein in die Häfen von Hamburg, Havre, Rotterdam, Antwerpen, und in kleinere Seehäfen je nach Bestimmung, z. B. für Rußland nach Libau, Riga und Petersburg. Für England ist der Hauptplatz Liverpool.

Die mexikanischen Hölzer stellen dicke Scheite von 1 bis 2 m Länge vor, ohne Rinde und Splint, an einem Ende gesägt, am anderen mit der Axt spitz

zugehackt, außen von schwarzrother, innen von mehr orangerother Farbe, das Gewicht variirt von 50 bis 200 kg.

Das Honduras-Holz — hellbraune, an beiden Enden gesägte Scheite — hält in der Qualität die Mitte zwischen Mexiko-(Carmen) und gutem Haïti-Holz.

Die Hölzer von Jamaica und den Kleinen Antillen besitzen weit geringeren Werth.

Das Alter des Holzes spielt auch eine Rolle, indem altes Holz mehr Extract liefert als junges.

Obwohl auch noch geraspeltes Holz direct in den Färbereien gebraucht wird, sind doch die Extracte jetzt das eigentliche Färbemittel geworden. Da die Darstellung der Extracte für alle Farbhölzer ungefähr dieselbe ist, soll hier mit einigen Worten darauf eingegangen werden.

Schnitt des Holzes. Früher wurde das Holz auf kleineren Zahnmaschinen sozusagen geraspelt. Diese Mahlung ist aber bereits ganz verschwunden, und man verwendet gewöhnlich nur noch geschnittenes Holz.

1. Hirnschnitt. Wird für die zum Auskochen benutzten Hölzer gebraucht, sowie zum Verkauf; das Holz wird dabei auf einer Schneidemaschine dem Querschnitt entlang geschnitten.

2. Hobelspäne. Ein rotirendes Rad, auf welchem eine große Anzahl kleiner Messer, die hobelartig wirken, angebracht sind, schneidet das Holz quer über den Längsschnitt. Man erhält dann Späne wie von Hand gehobelt.

3. Lange Mahlung. Die Hobelspäne werden etwas gröber geschnitten und dann leicht gemahlen.

4. Pulver. Gleiche Maschine wie für Hobelspäne; die Messer werden etwas höher gestellt als für feine Hobelspäne und das Holz dann quer geschnitten.

Fermentation. Es wird angenommen, daß in dem Safte des frisch geschlagenen Blauholzbaumes das Hämatoxylin als Glycosid enthalten ist, und daß dieses Glycosid sich nach dem Fällen und Zerkleinern des Holzes allmählich unter dem Einfluß von Gährungsprocessen zersetzt.

Um diesen Vorgang zu beschleunigen, wurde das zerkleinerte Holz früher einer Art von Fermentation unterworfen, indem es in dünner Schicht und mit warmem Wasser befeuchtet einige Zeit an der Luft liegen gelassen wurde. Wenn aber dieser Proceß nicht sehr vorsichtig geleitet und nicht rechtzeitig unterbrochen wurde, so entstanden aus dem Hämateïn durch Ueberoxydation braune Substanzen, welche, zum Theil in Wasser löslich, die charakteristischen Farben des Blauholzlackes verändern konnten. Da nun aber der Fabrikant möglichst bestrebt sein sollte, bei der Fabrikation alle oxydirenden Einflüsse fern zu halten, damit das Product das in dem Holze befindliche Hämatoxylin in möglichst unveränderter Form enthalte, scheint diese Fermentation jetzt auch nicht überall mehr ausgeführt zu werden. Eine Erhöhung der Färbekraft der Extracte, in einer Oxydation des Hämatoxylins zu Hämateïn bestehend, muß dem Färber allein überlassen bleiben [1]).

[1]) Nach v. Cochenhausen, Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 1890, S. 566.

Dieselben Grundsätze gelten auch für die Extraction.

Andererseits kommen seit geraumer Zeit unter dem Namen Indigoersatz (Indigosubstitut, noir réduit, noir solide) Producte in den Handel, die aus Blauholz-Extract durch Oxydation mit Chromsäure und darauf folgende theilweise Reduction (?) mittelst schwefliger Säure (Natriumbisulfit) oder mittelst organischer Reductionsmittel hergestellt werden. Je nachdem dieselben für Schwarz oder für Blau (zum Nüanciren) gebraucht werden sollen, enthalten sie Eisen- und Chromsalze oder Thonerde- und Chromsalze. Das Gewebe braucht mit keinerlei oxydirenden Substanzen gebeizt zu werden, sondern man erhält in Mischung mit Chromacetat beim Dämpfen einen tiefschwarzen Lack.

Blauholz-Extract.

Die Darstellung der Extracte aus den Farbhölzern ist für alle — mutatis mutandis — so ziemlich die gleiche, sie soll deshalb beim Blauholz kurz besprochen werden.

Man unterscheidet drei Methoden der stets auf continuirlichem Wege mittelst Dampfheizung erfolgenden Extraction.

1. Die Extraction wird in geschlossenen Gefäßen unter 1 bis 2 Atm. Druck vorgenommen (sogen. amerikanische Methode). Man erhält die größte Ausbeute, aber die Lösungen enthalten neben den Farbstoffen noch allerlei andere, dem Holze entzogene fremde Beimengungen, wie Harze, Fette, Gerbsäuren, Glycoside, Zucker u. s. w., die alle beim Färben einen mehr oder weniger schädlichen Einfluß ausüben.

2. Die Extraction erfolgt durch Kochen ohne Druck (französische Methode). Man erhält auf diese Weise ein gutes, reines Extract bei guter Ausbeute.

3. Extraction vermittelst Diffusion. Nach dieser Methode (es werden hier Apparate ähnlich denjenigen, die man in der Zuckerfabrikation anwendet, benutzt) kann nur mit ganz großen Anlagen vortheilhaft gearbeitet werden; die Ausbeute ist kleiner wie bei 1. und 2., die erzielten Nüancen sind aber sehr rein.

Die Extractlösungen, welche, wenn das Blauholz vorher nicht fermentirt wurde, meistens Hämatoxylin und nur wenig Hämateïn enthalten, werden dann im Vacuum concentrirt und kommen als Extracte von verschiedener Concentration in den Handel. Vor dem Eindampfen läßt man auch in gewissen Fabriken die Lösungen in hohen Kufen längere Zeit stehen, wodurch alle suspendirten fremden Bestandtheile (Cellulose u. s. w.) sich absetzen; dieser Bodensatz führt in Frankreich die Bezeichnung: pied de campèche. Die Extracte sind flüssig bis zu 10° Bé. oder fest (im heißen, flüssigen Zustande 30 bis 45° Bé.). Sie halten sich punkto Gährung sehr gut. Im Handel führen sie die Bezeichnungen: I, II 0, A, B, F u. s. w. Die flüssigen Extracte werden in Fässern, die festen in Kisten verschickt.

Gehaltsbestimmung.

Der Gehalt eines Extractes an Farbstoff hängt nie von der Concentration ab, sondern er muß jedesmal nach zuverlässigen Typen bestimmt werden.

Ebenso sind beim Ankauf des Holzes viele Factoren zu berücksichtigen: Alter und Größe des Holzes, ob es frisch geschnitten ist oder schon lange auf Lager liegt u. s. w Es müssen also der Extraction immer Werthbestimmungen vorangehen.

Ein Durchschnittsmuster wird zunächst getrocknet, um die Feuchtigkeit bestimmen zu können, dann wird eine Probe quantitativ ausgekocht und auf mit Kaliumbichromat und Weinstein gebeizter Wolle ausgefärbt. Je besser das Holz, um so voller und reiner ist die damit erzielte Nüance, um so besser auch die Extractausbeute.

Eine andere Probe kann gemacht werden, ohne zu trocknen, indem Preis gegen Preis ausgekocht und gefärbt wird, denn in der Werthschätzung eines Holzes spielen die Preise eine große Rolle.

Eine andere Probe, die auch ausgeführt werden kann, besteht darin, daß man etwa 20 g Holz vollständig auslaugt und dann trocknet, um so die gesammten im Holz befindlichen Extractivstoffe bestimmen zu können.

Eine colorimetrische Methode zur Gehaltsbestimmung der Extracte [1]) scheint sich nicht bewährt zu haben.

Beschwerung der Extracte.

Die Blauholz-Extracte werden, jetzt allerdings nicht mehr so häufig wie früher, durch allerlei Zusätze verfälscht oder beschwert, besonders durch Melasse und durch tanninhaltige Extracte, wie Sumach, Kastanienholz u. s. w.

Rückstände.

Die extrahirten Hölzer können nur noch zum Heizen verwendet werden; Versuche, sie durch Destillation auf Holztheer zu verarbeiten, sind gänzlich mißglückt.

Die „pieds de campèche“ dienen hin und wieder zum Verfälschen der Extracte.

Seit einiger Zeit bringt die Firma Oesinger frères in Havre aus Blauholzrückständen gepreßte Briquetts in den Handel.

Farbstoffe des Blauholzes.

Hämatoxylin und Hämateïn.

Der eigentliche Farbstoff des Blauholzes, das Hämateïn, kommt nicht fertig gebildet; sondern in Form des um zwei Wasserstoffatome reicheren Hämatoxylins in der Pflanze vor, das letztere kann aber äußerst leicht in die färbende Substanz durch Oxydation übergeführt werden [2]).

[1]) Maffat, Bull. de la soc. ind. de Mulhouse, 1891, p. 361; v. Cochenhausen, l. c., S. 610. Neuerdings wurde von Aglot, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 186, ein colorimetrisches Verfahren angegeben. — [2]) Ob das Hämatoxylin ursprünglich als Glycosid sich in der Pflanze vorfindet, ist zwar noch nicht genau bekannt, aber wahrscheinlich.

Chevreul nannte den präexistirenden Körper seiner Zeit Hämatin, ein Name, der aber Verwechselungen mit den Blutfarbstoffen veranlassen konnte, und der deswegen von O. L. Erdmann in Hämatoxylin abgeändert wurde, während der eigentliche Farbstoff den Namen Hämateïn erhielt.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$.

Das Hämatoxylin ist zuerst von Chevreul[1]) im Jahre 1810 aus dem Blauholze isolirt und rein dargestellt worden. Er zog geraspeltes Blauholz — Blauholz-Extract war damals noch nicht zu haben — mit Wasser aus, dampfte den Auszug zur Trockne ein und behandelte den Rückstand mit starkem Alkohol, der das Hämatoxylin unter Zurücklassung einer braunen Substanz löst. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das dickliche Extract mit etwas Wasser versetzt und der allmählichen Verdunstung überlassen, wobei das Hämatoxylin in Krystallen anschießt.

Otto Linné Erdmann[2]), dem wir eine genaue Untersuchung der Blauholzverbindungen verdanken, hat das Verfahren dahin abgeändert, daß er sich des käuflichen Blauholz-Extractes bediente.

Er mengte das getrocknete, gepulverte Extract mit Glaspulver oder Sand, um ein Zusammenkleben zu verhüten, und ließ es, mit seinem fünf- bis sechsfachen Gewichte Aether übergossen, mehrere Tage unter häufigem Umschütteln in einer verschließbaren Flasche stehen. Die filtrirte ätherische Lösung wurde destillirt und der mit Wasser vermischte syrupdicke Rückstand der Krystallisation überlassen. Nach einigen Tagen bildeten sich Krystalle, die durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fließpapier gereinigt wurden. 2 Pfund Extract gaben 3 bis 4 Unzen Hämatoxylin.

Hesse[3]) bemerkt zu dieser Darstellungsmethode, daß wasserhaltiger Aether das Hämatoxylin besser auflöst als wasserfreier.

E. Erdmann und Schultz[4]) benutzten zur Gewinnung dieses Körpers jene harten, krystallinischen Krusten, welche sich bei langem Stehen des Blauholz-Extractes in den Kufen absetzen. Dieselben sind rohes, durch andere Substanzen, hauptsächlich wohl Gerbsäuren, verunreinigtes Hämatoxylin, aus welchem die reine Substanz durch Aether-Extraction nach O. L. Erdmann's Methode isolirt werden kann.

Man erhält das Hämatoxylin in reinen, farblosen Krystallen, wenn man es, wie Hesse zeigte, unter Zusatz von etwas saurem schwefligsaurem Alkali aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet dann weiße, tetragonale Säulen [quadratische Combination $\infty P \infty$, mit untergeordnetem ∞P, $P:P$ in den Endkanten $= 123^{0}\,25'$, nach Rammelsberg[5])], welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten und dieses bei 120^{0} verlieren.

---

[1]) Chevreul, Ann. chim. phys. [2] 82, 53, 126. — [2]) O. L. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 44, 292; Journ. f. prakt. Chem. 26, 193; 36, 205; 75, 318. — [3]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 109, 332. — [4]) E. Erdmann und Schultz, ibid. 216, 234. — [5]) Rammelsberg, Die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie (1857), S. 223.

Unter gewissen Bedingungen kann man auch körnige Krystallmassen des rhombischen Systems mit 1 Mol. H_2O erhalten [1]).

Das Hämatoxylin hat einen intensiv süßholzartigen Geschmack. In kaltem Wasser nur wenig, ist es in heißem Wasser wie auch in Alkohol und in Aether reichlich löslich; leichter als in Wasser löst es sich in Boraxlösung auf, und zwar in der Wärme in dem Maße, daß die Lösung syrupös wird und die Substanz durch Abdampfen daraus nicht mehr kann erhalten werden. Das eigenthümliche (physikalische) Verhalten einer solchen Borax-Hämatoxylinlösung ist von Hesse [2]) eingehend studirt worden; es geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß gewisse basisch reagirende Flüssigkeiten das Hämatoxylin amorph ausfallen lassen, freie Säuren aber dasselbe in die krystallinische Form überführen.

Die Krystalle werden bei Luftabschluß am Lichte roth, ohne sich in ihrer Zusammensetzung zu ändern.

Hefe und Emulsin sind auf eine Hämatoxylinlösung bei 30° ohne Einfluß.

Säuren bewirken in kleiner Menge eine Gelbfärbung der Lösungen, während ein Ueberschuß eine Rosa-Färbung hervorruft. Concentrirte Salzsäure bewirkt auch nach tagelangem Kochen keine wesentliche Zersetzung.

Mit Basen verbindet sich das Hämatoxylin zu weißen Salzen, jedoch nur, wenn die Luft vollkommen ausgeschlossen wird, da sonst sofort Oxydation unter starker Färbung eintritt; schwierig sind besonders, wegen der großen Neigung, Sauerstoff zu absorbiren, die Alkali- und Ammoniaksalze zu erhalten.

In folgender Tabelle sind einige Reactionen der Hämatoxylinlösung zusammengestellt:

Silber- und Goldsalze:	Werden rasch reducirt.
Zinnchlorür:	Rosenrother Niederschlag.
Alaun:	Rosenrothe Färbung.
Eisenalaun:	Geringer, schwarzvioletter Niederschlag.
Neutrales und basisch-essigsaures Blei:	Anfangs weißer, dann blau und durch Oxydation dunkel werdender Niederschlag.
Fehling'sche Lösung:	Wird reducirt.

Das Hämatoxylin dreht in Lösung das polarisirte Licht stark nach rechts; eine Lösung von 2,4 Proc. drehte im 20 cm-Rohre + 4°, eine solche von 3,68 Proc. im 30 cm-Rohre + 11°.

Was die Zusammensetzung des Hämatoxylins betrifft, so hatte Erdmann für dasselbe zuerst die Formel $C_{40}H_{17}O_5$ aufgestellt, änderte diese aber später in $C_{16}H_{14}O_6$ um, eine Formel, welche auch von Hesse und allen in der Folge sich mit diesem Gegenstande beschäftigenden Chemikern bestätigt wurde und heute als der richtigste Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Körpers angesehen wird.

[1]) Rammelsberg, l. c. — [2]) Hesse, l. c.

Um die Constitution des Hämatoxylins und des Hämateïns aufzuklären, sind eine große Zahl von Arbeiten ausgeführt worden, welche aber zum Theil nicht das Geringste zur Erreichung des Zieles beigetragen haben.

Der dem Hämatoxylin zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff ist noch nicht rein dargestellt worden. Reim[1]) erhielt beim Destilliren des Farbstoffs über Zinkstaub ein Oel und einen krystallisirbaren Körper in zur Untersuchung unzureichender Menge; Hegler[2]) bekam aus dem Acetylderivate auf dieselbe Weise eine wässerige Lösung von Resorcin und ein gelbes Oel, dieses wurde destillirt, bei 250 bis 260° ging ein gelbes, stark riechendes Oel, oberhalb 300° ein fester, gelber Körper über, der aus Eisessig in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 80° krystallisirte und die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}$ besaß. Unter 200° wurde eine Flüssigkeit von der Formel $C_{10}H_{14}O$ erhalten.

Beim Behandeln von Hämatoxylin mit Jodwasserstoffsäure wurden von Reim sowie auch von Erdmann und Schultz keine faßbaren Producte erhalten, ebenso bleibt Natriumamalgam oder Zink und Schwefelsäure ohne Einwirkung.

Phosphorpentachlorid reagirt lebhaft damit, führt aber tiefgreifende Zersetzung herbei (Reim).

Unter dem Einfluß oxydirender Agentien verliert das Hämatoxylin zwei Atome Wasserstoff und geht in Hämateïn über.

Die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Hämatoxylin wurde zuerst von Reim[3]) untersucht, nachdem sich durch Beobachtungen von Hesse[4]) herausgestellt hatte, daß kochende Kalilauge bei gänzlichem Luftabschluß ohne Einfluß war. Reim schmolz die Substanz mit Aetzkali (1:4) so lange, bis die violette Farbe der Schmelze in eine braune übergegangen war, und erhielt dann als Product der Reaction Pyrogallussäure.

Erdmann und Schultz[5]) erhielten bei der Kalischmelze Ameisensäure.

Herzig[6]) fand, daß die schwarze Substanz, welche schon in der ersten Minute der Schmelze entsteht und in allen Solventien, mit Ausnahme der Alkalien, löslich ist, durch intensives Schmelzen mit Kali nicht mehr weiter verändert wird.

R. Meyer[7]) sowohl wie Erdmann und Schultz haben das Hämatoxylin der trockenen Destillation unterworfen und dabei Pyrogallussäure und Resorcin erhalten, Herzig aber weist mit Recht darauf hin, daß durch diese Arbeiten durchaus nicht sichergestellt ist, ob statt Resorcin nicht ein Resorcinderivat dabei gebildet wird, da Trennung und Nachweis der Reactionsproducte nur auf oberflächliche Weise geschah.

Die Anzahl der im Hämatoxylin enthaltenen Hydroxylgruppen versuchte zuerst Reim[8]) zu ermitteln, indem er dasselbe mit Chloracetyl kochte; aus der

[1]) Reim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 329. — [2]) Hegler, Monit. scient. [4] 2, 1266. — [3]) Reim, l. c. S. 332. — [4]) Hesse, l. c. S. 334. — [5]) Erdmann und Schultz, l. c. S. 240. — [6]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 16, 917, 918. — [7]) R. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1392. — [8]) Reim, l. c. S. 330.

Elementaranalyse der erhaltenen Acetylverbindung, $C_{16}H_8O_6(C_2H_3O)_6$, schloß er auf die Anwesenheit von sechs Hydroxylen.

Reim gelangte bei seiner Untersuchung zu folgender Constitutionsformel für das Hämatoxylin, allerdings ohne daß er dieselbe mit aller Bestimmtheit aufgestellt hätte:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OH)_3 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ C_6H_2(OH)_3 \end{array} =$$

OH
OH— —OH
OH— —OH
OH

Reim's Versuche wurden von Erdmann und Schultz wiederholt; sie konnten, da sie die Anzahl der Acetylreste durch Verseifen der Acetylverbindung direct bestimmten, zeigen, daß eine Pentaacetylverbindung entstand, mithin im Hämatoxylin fünf Hydroxylgruppen vorhanden sind.

Die Alkylverbindungen des Hämatoxylins sind von Herzig eingehend bearbeitet worden (Dralle erhielt beim Alkyliren mit Jodalkyl und Alkali nur harzige, unfaßbare Producte). Es zeigte sich, daß Hämatoxylin beim Methyliren ein Derivat giebt, welches ein Alkyl weniger enthält, als man hätte erwarten sollen, also eine Tetramethylverbindung.

Die Methylirung geschah nach der Methode, die von Schall und Dralle [1]) zur Methylirung des Brasilins benutzt wurde, nämlich durch längeres Erwärmen von Hämatoxylin mit Jodmethyl und Natrium in Alkohollösung bei 60 bis 70° in einer Druckflasche.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man aus dem Tetramethyläther ein Monoacetylderivat. Indessen läßt sich aus der Tetramethyl- dennoch eine Pentamethylverbindung gewinnen, wenn man erstere mit festem Aetzkali und einigen Tropfen Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt und dann mit Jodmethyl noch sieben bis acht Stunden kocht.

Das Tetramethylhämatoxylin ist in Kalilauge nur schwer löslich und läßt sich nur schwer noch weiter alkyliren. Wenn in diesem Verhalten auch eine gewisse Analogie mit den Gliedern der Flavon-(Quercetin-)reihe

---

[1]) Schall und Dralle, Ber d. deutsch. chem. Ges. 20, 3365; 21, 3009. — [2]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 15, 142.

besteht, bei welchen sich eine Hydroxylgruppe in einer gewissen Stellung der Alkylirung entzieht und unlösliche Kalisalze liefert, so unterscheidet sich die Hämatoxylin- von der Xanthongruppe doch so sehr, daß es nicht angebracht erscheint, wie Herzig hervorhebt, aus dieser einen Analogie eine ähnliche Constitution für beide anzunehmen (s. unten).

Eine bedeutungsvolle Entdeckung, die zur Aufklärung über die Constitution dienen wird, ist die von Herzig [1]) gemachte, „daß im Hämatoxylin bezw. Brasilin sich vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, ohne daß sich sonst die Functionen der Sauerstoffatome ändern, ausgenommen die des fünften, das jetzt phenolisch reagirt".

Wenn das Acetyltetramethylhämatoxylin in Eisessiglösung tropfenweise mit der Hälfte seines Gewichtes an Chromsäure, in Eisessig gelöst, versetzt wird, so geht die Farbe der Flüssigkeit vom Violett über in ein reines Grün, fast ohne daß sich Kohlensäure entwickelt, und beim Verdünnen mit Wasser fällt in Form weißer bis grauer Nadeln eine Acetylverbindung aus in einer Ausbeute von 70 bis 80 Proc. Rohproduct, welche, mit Kali verseift, sich in Alkalien vollkommen löst.

Das Verseifungsproduct wurde mit Kohlensäure ausgefällt und mit Aether extrahirt; nach dem Abdestilliren des Aethers konnte der Rückstand durch Behandeln mit Alkohol in zwei Theile zerlegt werden, einen krystallinischen, in Alkohol nicht leicht, und einen öligen, in Alkohol leicht löslichen.

Der krystallinische ist das Tetramethyldehydrohämatoxylin, $C_{16}H_5O(OCH_3)_4OH$, das sich in wässerigen Alkalien leicht löst und leicht zum Pentamethyldehydrohämatoxylin, $C_{16}H_5O.(OCH_3)_5$, Schmelzpunkt 160 bis 163°, alkyliren läßt. Ebenso geht es durch Acetyliren über in das Acetyltetramethyldehydrohämatoxylin, $C_{16}H_5O(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$, Schmelzpunkt 190 bis 192°.

Aus diesen Ergebnissen geht also klar hervor, daß im Hämatoxylin ein hydrirter Benzolkern vorliegt, dessen „addirte" Wasserstoffatome sich mittelst Chromsäure wegoxydiren lassen, und daß die ursprünglich „alkoholisch" reagirende Hydroxylgruppe dieses hydrirten Kernes nach der Oxydation entschieden „phenolisch" sich verhält.

Diese Thatsachen können am ehesten verglichen werden mit den von Bamberger bei den Tetrahydronaphtolen gemachten Beobachtungen, bei welchen das aromatisch hydrirte Derivat sich wie ein Phenol verhält und in Kalilauge löslich ist, während das aliphatisch hydrirte wie ein Alkohol reagirt und in Kali unlöslich ist.

Ueber die Natur des sechsten Sauerstoffatomes im Hämatoxylin ist noch nichts bekannt, doch gehört es vielleicht einem Pyronringe an.

Analoge Resultate wie beim Trimethylbrasilin (s. S. 133) erhielten A. W. Gilbody und W. H. Perkin jun. [2]), als sie Tetramethylhämatoxylin mit Chromsäure oxydirten. Es wird hierbei Tetramethylhäma-

---

[1]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 16, 906. — [2]) A. W. Gilbody und W. H. Perkin jun., Chem. Centralbl. 1899, I, S. 750.

toxylon, $OH . C_{16}H_7O_2(O . CH_3)_4$, gebildet, welches durch Acetylirung in ein Acetyltetramethyldehydrohämatoxylon, $CH_3CO . O . C_{16}H_5O . (OCH_3)_4$, übergeht, das vermuthlich identisch ist mit dem von Herzig erhaltenen Acetyltetramethyldehydrohämatoxylin.

Alkylderivate (Herzig).

Tetramethylhämatoxylin, $C_{16}H_{10}O_2(OCH_3)_4$. In Alkohol ziemlich leicht löslich, scheidet sich daraus ölig ab und erstarrt erst nach und nach krystallinisch. Kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 139 bis 140°. Unlöslich in Kalilauge.

Pentamethylhämatoxylin, $C_{16}H_9O_2(OCH_3)_5$. Schwer löslich in Alkohol; compacte, plattenförmige Krystalle, Schmelzpunkt 144 bis 147°.

Acetylderivate (Reim, Erdmann und Schultz, Herzig).

Pentaacetylhämatoxylin, $C_{16}H_9O_6(C_2H_3O)_5$. Krystallisirt aus Alkohol in schönen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 165 bis 166°.

Monoacetyltetramethylhämatoxylin, $C_{16}H_9O(O . CH_3)_4(C_2H_3O)$, schwerer in Alkohol löslich als das Tetramethylderivat; weiße Nadeln, Schmelzpunkt 178 bis 180°.

Halogenderivate (Reim, Dralle, Buchka). Die Einwirkung von Chlor und Brom auf Hämatoxylin wurde zuerst von Reim[1]) untersucht, er erhielt aber nur „harzige, braunroth gefärbte Massen".

Dralle[2]) erhitzte Hämatoxylin mit concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 110 bis 115°; es entstanden farblose Krystalle, die aber von einem Uebermaß schmieriger Substanzen nicht zu trennen waren.

Beim Behandeln einer wässerigen Hämatoxylinlösung mit Chlorwasser wurden von ihm ziegelrothe Fällungen von wechselndem Chlorgehalt erzielt (im Maximum 17,78 Proc. Cl, Dichlorhämatoxylin sollte 18,91 Proc. Cl enthalten), jedenfalls keine einheitlichen Verbindungen. Dagegen gelang es Dralle, ein Dibromderivat darzustellen.

Dibromhämatoxylin, $C_{16}H_{12}Br_2O_6$. Eine heiße Lösung von Hämatoxylin in Eisessig wird mit 4 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, versetzt; es scheiden sich tiefrothe, spießige Krystalle ab, die sich nicht ohne theilweisen Zerfall umkrystallisiren lassen; sie zersetzen sich oberhalb 120°. In Wasser und in Kalilauge mit braunrother Farbe löslich.

Versuche, das Dibromhämatoxylin zu acetyliren, führten zu keinem greifbaren Producte.

Tetrabrompentaacetylhämatoxylin, $C_{16}H_5Br_4O_6(C_2H_3O)_5$. Dieser Körper wurde von Dralle dargestellt durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von Hämatoxylin mit 2 Mol. Brom in Eisessiglösung im zugeschmolzenen Rohre bei 100 bis 110°. Tiefrothe Krystalle, zersetzen sich oberhalb 180°, ohne zu schmelzen.

Monobromacetylhämatoxylin, $C_{16}H_8BrO_6(C_2H_3O)_5$. Wurde von Buchka[3]) erhalten, als er Acetylhämatoxylin in Eisessiglösung in der

---

[1]) Reim, l. c., S. 329. — [2]) Dralle, l. c., S. 372. — [3]) Buchka, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 683.

Kälte mit 1 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, tropfenweise versetzte. Nach einstündigem Stehen wurde das Bromderivat durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure gefällt. Scheidet sich aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln aus, die in Chloroform, Eisessig und Benzol löslich sind und bei 210° schmelzen.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Hämatoxylin[1]). Beim Versetzen einer Lösung von Hämatoxylin in 2 Mol. KOH mit salzsaurem Diazobenzol entsteht sofort ein gelbbrauner Niederschlag. Die Verbindung konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Die Reaction ist jedenfalls keine glatt verlaufende, sie ist stets von Stickstoffentwickelung begleitet[2]).

Farbstoff aus Blauholz-Extract und Nitrosodimethylanilin[3]). Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf eine wässerige Lösung des Blauholz-Extractes entsteht ein neuer Farbstoff, der sich mit dunkelblaugrüner Farbe in Wasser löst und mit Eisen gebeizte Baumwolle direct tief schwarz färbt. Die Farbe schlägt durch Mineralsäuren nicht um, ist walk- und waschecht.

Sehr wahrscheinlich wird hier bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf den Gerbstoff des Blauholz-Extractes ein Farbstoff nach der Art des Gallocyanins gebildet. Reines Hämatoxylin reagirt nicht mit Nitrosodimethylanilin[4]).

Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$.

Der eigentliche Farbstoff des Blauholzes ist das Hämateïn, das zwei Wasserstoffatome weniger enthält als das Hämatoxylin und aus diesem leicht durch Oxydation gewonnen werden kann.

Diese Verbindung wurde zuerst von O. L. Erdmann[5]) dargestellt, indem er eine ammoniakalische Hämatoxylinlösung sich an der Luft oxydiren ließ und daraus das Hämateïn durch Essigsäure ausfällte.

Hesse[6]) verfuhr zur Gewinnung dieser Substanz ungefähr ebenso wie O. L. Erdmann und bestätigte im Uebrigen alle Ergebnisse dieses Forschers.

Von Erdmann und Schulz[7]) ist für diese Art der Darstellung eine zweckmäßige Vorschrift gegeben worden. Die Ausbeute und Reinheit des Hämateïns ist wesentlich abhängig von der Dauer der Oxydation.

Man läßt die ammoniakalische Hämatoxylinlösung in geräumigen, flachen Glasschalen an der Luft stehen und sorgt durch öfteren Zusatz einiger Tropfen Ammoniak für einen beständigen geringen Ueberschuß desselben.

Sobald in einer Probe beim Zusatz von Essigsäure sofort oder nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, der beim Kochen in glänzende Krystallflitter

[1]) Dralle, l. c., S. 374. — [2]) E. Nölting, Privatmittheilung. — [3]) Dahl und Co. Barmen. D. R.-P. Nr. 52045 vom 9. Nov. 1889. — [4]) E. Nölting, Privatmittheilung. — [5]) O. L. Erdmann, l. c., S. 294. — [6]) Hesse, l. c., S. 337. — [7]) Erdmann und Schultz, l. c., S. 236.

übergeht, was gewöhnlich bereits nach zwei Tagen der Fall ist, erhitzt man die ganze Lösung in einem Kolben zum Kochen und neutralisirt mit Essigsäure. Das Hämateïn scheidet sich dann in silberglänzenden, prachtvoll flimmernden Blättchen aus, welche abfiltrirt und mit kochendem Wasser gewaschen werden. Das Filtrat wird in Glasschalen zurückgegossen, ammoniakalisch gemacht und wiederum einen Tag lang der Oxydation durch die Luft überlassen; auf diese Weise fährt man so lange fort, als man noch eine Ausbeute an Hämateïn erhält.

Halberstadt und v. Reis [1]) stellten sehr reines Hämateïn dar, indem sie das fermentirte Blauholz mit Aether extrahirten; da der Farbstoff nur wenig in Aether löslich ist, so ging die Extraction nur sehr langsam vor sich. Die Ausbeute betrug etwa 1 Proc.

Hummel und A. G. Perkin [2]) oxydiren die ammoniakalische Hämatoxylinlösung, indem sie einen Luftstrom durchleiten, wobei die Umwandlung viel rascher von statten geht. Es setzt sich zunächst ein dunkel purpurrother Niederschlag der Ammoniakverbindung ab, sie wird abfiltrirt und in wässeriger Lösung mit Essigsäure längere Zeit erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Hämateïn wird filtrirt, mit heißer verdünnter Essigsäure drei bis viermal ausgezogen, worauf die Filtrate eingedampft werden. Es scheiden sich kleine Krystalle ab, welche durch Waschen mit Essigsäure und zuletzt mit Wasser gereinigt werden.

O. L. Erdmann und Hesse beschreiben das Hämateïn als ein dunkelgrünes, metallisch glänzendes, in dünnen Schichten roth durchscheinendes Pulver, Erdmann und Schulz als glänzende flimmernde Krystallblättchen, die beim Zerreiben ein rothes Pulver geben.

Halberstadt und v. Reis erhielten durch die Aetherextraction des Blauholzes schön metallglänzende, rothe Krystalle, welche, auf 180 bis 200° erhitzt, eine goldgelbe, prachtvoll metallisch schimmernde Farbe annehmen.

Hummel und Perkin endlich gewannen das Hämateïn in Form ganz kleiner Krystalle von prachtvollem, gelblich grünem Metallglanz, die im durchgehenden Lichte unter dem Mikroskop als sehr dünne, röthlichbraune Tafeln erschienen.

Die Hämateïnkrystalle sind wasserfrei. Hämateïn ist in Wasser (obwohl Spuren desselben dem Wasser schon eine rothe Farbe verleihen, — in 100 Thln. Wasser von 20° lösen sich 0,06 Thle. des Farbstoffes —), Alkohol, Aether und Essigsäure sehr schwer löslich; aus concentrirter Salzsäure, in welcher es sich reichlich löst, krystallisirt es in kleinen, dunkelrothen Nadeln; concentrirte Schwefelsäure löst es ebenfalls, durch Wasser wird ein schöner, aber wenig haltbarer Körper von mennigrother Farbe ausgefällt, er löst sich beim Kochen, wenn nicht zu viel Wasser zugesetzt worden war, wieder auf und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln.

In Alkalien löst sich das Hämateïn leicht, in Natronlauge mit hellrother

---

[1]) Halberstadt und v. Reis, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 611. — [2]) Hummel und A. G. Perkin, ibid. 15, 2337.

bis schön purpurrother, in Ammoniak mit schön braunvioletter Farbe, Essigsäure fällt es daraus als rothbraune, voluminöse Masse.

Die Verbindung des Hämateïns mit Ammoniak ist von O. L. Erdmann und von Hesse eingehend studirt worden; sie erhielten dieselbe durch Eindunsten der ammoniakalischen Lösung im Exsiccator in mikroskopisch kleinen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen oder als ein sehr hygroskopisches, schwarzviolettes Pulver mit grünlichem Schimmer.

Sie führten eine Anzahl von Analysen mit dieser Substanz aus, es scheint aber, daß eine einheitliche Verbindung nicht vorlag, da sich die Präparate beim Trocknen stets mehr oder weniger zersetzten. Hesse giebt eine Formel $C_{16}H_{12}O_6 . 2NH_3$ an. Mit einer Lösung der Ammoniakverbindung erzeugen die meisten Metallsalze Fällungen:

Kupfersulfat giebt blauvioletten Niederschlag
Zinnchlorür „ violetten „
Eisenalaun „ schwarzen „
Silbernitrat wird reducirt.

Durch schweflige Säure, sowie durch saures schwefligsaures Alkali wird Hämateïn leicht und in großer Menge zu einer fast farblosen Flüssigkeit gelöst, doch findet hier keine Reduction statt, sondern es bilden sich in Wasser sehr leicht lösliche Additionsproducte, die durch Kochen oder durch Zusatz einer Säure zu Hämateïn zerlegt werden. Auch Schwefelwasserstoff entfärbt eine Hämateïnlösung ohne Reduction, wie überhaupt eine Reduction des Farbstoffes zu Hämatoxylin bis jetzt noch nicht gelungen ist, denn auch Erwärmen mit Zink und Salzsäure oder Zinnchlorür und Natronlauge bewirkt wohl schnell Entfärbung, nach kurzem Stehen jedoch kehrt die rothe Farbe wieder zurück, und Hämatoxylin läßt sich nicht nachweisen.

Das Hämateïn hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$, wie durch zahlreiche Analysen festgestellt wurde, die Krystalle enthalten kein Krystallwasser. Benedikt [1]) hat seiner Zeit behauptet, Hämateïn (ebenso wie Brasileïn) enthalte Stickstoff und besitze die Formel $(C_{16}H_{13}O_6)_3N$, doch konnte unschwer nachgewiesen werden, daß der Körper stickstofffrei ist.

Ueber die Constitution dieses Farbstoffes ist noch nichts entschieden, sie hängt natürlich innig mit der des Hämatoxylins zusammen. v. Baeyer [2]) wies einst auf die große Aehnlichkeit zwischen Galleïn (aus Phtalsäure und Pyrogallol) und Hämateïn hin und glaubte, daß die Hämateïnformel deswegen um die Hälfte müsse vergrößert werden zu $C_{24}H_{18}O_9$, nach der Gleichung:

$$\underbrace{4\,C_6H_6O_3}_{\text{Pyrogallol}} - 3\,H_2O = C_{24}H_{18}O_9,$$

da Hämateïn beim Schmelzen mit Kali Pyrogallol liefert. Er war der Ansicht, daß das Galleïn der erste künstlich dargestellte Farbstoff der Blau- und Rothholzgruppe sei.

---

[1]) Benedikt, Ann. Chem. Pharm. **178**, 198. — [2]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 457.

Reim[1]) hat, indem er eine ätherische Hämatoxylinlösung mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzte, aus der zuerst gelben, dann braunrothen Lösung kleine, braunrothe, büschelförmige Krystalle erhalten, die sich in heißem Wasser vollständig lösen, ebenso in Alkohol; die beim Eintrocknen der wässerigen Lösung erhaltenen metallisch-grünen Lamellen hatten dieselbe Zusammensetzung wie das Hämateïn, weswegen Reim dieses mit jenem Körper für identisch hielt. Indessen geht schon aus den Eigenschaften des mit Salpetersäure erhaltenen Oxydationsproductes hervor, daß dies wohl nicht gut der Fall sein kann, besonders auch deswegen, weil dasselbe sich durch Behandeln mit Reductionsmitteln leicht in Hämatoxylin zurückverwandeln läßt. Endlich haben Erdmann und Schultz[2]) gezeigt, daß dieses neue Hämateïn von Reim beim Kochen mit Chloracetyl in ein Acetylderivat übergeht, das aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 216 bis 219° krystallisirt, während es nicht möglich ist, aus dem mittelst alkalischer Oxydation erhaltenen Hämateïn ein solches Acetylderivat darzustellen. Es liegen hier also wahrscheinlich zwei isomere Hämateïne vor.

Isohämateïn.

Hummel und A. G. Perkin[3]) haben, was vor ihnen schon mehrfach ohne Erfolg versucht wurde, die Einwirkung von Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäuren auf Hämateïn (und Brasileïn) studirt und sind dabei zu interessanten Resultaten gelangt.

Hämateïn löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung zu einer dunkel röthlichbraunen Lösung auf, die beim Stehen glänzende, prismatische, gelbe Krystalle absetzt; ebenso erhält man diese Substanz, wenn man die schwefelsaure Hämateïnlösung langsam unter Umrühren mit dem vierfachen Volumen heißen Eisessigs versetzt, wobei ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag entsteht. Sie löst sich in Alkalien mit röthlichpurpurner Farbe und färbt gebeizten Kattun ganz anders wie Hämateïn (Thonerde mattroth bis roth, Eisen schiefergrau).

Diese Verbindung besitzt die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{11}O_5\\ H\end{matrix}\right\} SO_4$ und ist unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas löslich in Eisessig und in kaltem Ammoniak, löslich in Natronlauge. Es wird dafür der Name „Saures Isohämateïnsulfat" vorgeschlagen. Wäscht man dieses Sulfat mit Alkohol oder Wasser, so wird ihm Schwefelsäure entzogen, und es wandelt sich in Krystalle um, welche im auffallenden Lichte einen sehr schönen Metallglanz besitzen, im durchfallenden als orangerothe Tafeln erscheinen.

Die Analysen dieser neuen Verbindung stimmen auf die Formel:

$$(C_{16}H_{12}O_6)_2 \left.\begin{matrix}C_{16}H_{11}O_5\\ H\end{matrix}\right\} SO_4.$$

Durch Kochen mit Magnesiumcarbonat wird derselben Schwefel entzogen unter Bildung einer Magnesiumverbindung, welche noch etwas Schwefel enthält.

---

[1]) Reim, l. c., S. 331. — [2]) Erdmann und Schultz, l. c., S. 239. — [3]) Hummel und A. G. Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2337.

Erhitzt man Hämateïn einige Zeit mit Salzsäure vom specif. Gew. 1,195 in zugeschmolzenen Röhren, so wird die anfangs hochrothe Farbe der Lösung allmählich schmutziggelb, und es befinden sich kleine Krystalle in derselben.

Nach dem Eindampfen des Röhreninhaltes bekommt man ein fast schwarzes, metallglänzendes, krystallinisches Pulver, das durch Auflösen in warmer, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wird; man erhält dann kleine rothe Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_{11}O_5Cl$, das „Isohämateïnchlorhydrat", welches nach der Gleichung entsteht:

$$C_{16}H_{12}O_6 + HCl = C_{16}H_{11}O_5 . Cl + H_2O.$$

In Wasser löst sich dieser Körper mit orangerother Farbe und verliert darin allmählich alles Chlor; Schwefelsäure bildet damit Isohämateïnsulfat. Hummel und Perkin haben auf Grund dieser Reactionen schon darauf hingewiesen, daß im Hämateïn, wie auch in dem sich ganz analog verhaltenden Brasileïn, eine Hydroxylgruppe mehr alkoholartig als phenolisch sich verhält, indem diese Säureverbindungen gewissermaßen als Ester aufzufassen sind.

Auch mit Bromwasserstoffsäure giebt Hämateïn eine solche Verbindung von der Formel $C_{16}H_{11}O_5.Br$, das „Isohämateïnbromhydrat".

Versetzt man eine wässerige Lösung von Isohämateïnchlorhydrat oder -bromhydrat mit Silberoxyd und concentrirt die Flüssigkeit, zuletzt im Vacuum, so bleibt eine amorphe Masse mit grünem Metallglanz, das „Isohämateïn", zurück, das, obwohl es nicht ganz chlorfrei erhalten werden konnte, die gleiche Zusammensetzung hat wie Hämateïn:

$$C_{16}H_{11}O_5Cl + AgOH = C_{16}H_{12}O_6 + AgCl.$$

Die Verschiedenheiten zwischen den Lösungen der beiden Farbstoffe mögen aus folgender Tabelle ersichtlich werden:

	Hämateïn	Isohämateïn
Lösung in Alkalien . . .	bläulich-violett	röthlich-violett
„ „ Na_2CO_3 . . .	röthlich-purpur	purpur
„ „ NH_3	hellröthlich-purpur	mattröthlich-purpur
„ „ $(NH_4)_2S$ . .	beinahe entfärbt; wird auf Filtrirpapier an der Luft purpurn	röthlich-purpurner Niederschlag
„ „ Bleiacetat . .	bläulich-violetter Niederschlag	röthlich-purpurner Niederschlag

Isohämateïn färbt mit viel mehr Intensität als Hämateïn, auch sind die Färbungen seifen- und chlorbeständiger, die Säureverbindungen fließen aber (bluten) beim Waschen, da Säure abgespalten und Beize aufgelöst wird. Sie erzeugen auf mit Alaun gebeizter Baumwolle ein mattes Roth, Eisen färben sie schieferfarben bis schwarz.

Höhere Oxydationsproducte des Hämatoxylins und Hämateïns.

Das Hämateïn ist nicht das einzige Oxydationsproduct des Hämatoxylins. Schon lange war es den Färbern bekannt, daß das Hämatoxylin unter dem Einfluß gewisser oxydirender Substanzen, des Chromoxyds, Eisenoxyds und der Chromsäure, in dauerhafte schwarze Lacke des Hämateïns übergeht.

Nach den Untersuchungen von Wagner giebt eine Hämatoxylinlösung mit Eisenoxydsalzen einen schwarzvioletten, mit Chromsäure einen schwarzen, mit vanadinsaurem Ammoniak einen blauschwarzen Niederschlag.

Aber die Oxydation kann noch über diese schwarzfärbenden Producte hinausgehen und Verbindungen liefern, die überhaupt kein Färbevermögen mehr besitzen. Deswegen sollten die zum Schwarzfärben benutzten oxydirenden Beizen immer in einem gewissen bestimmten Verhältniß stehen zu der im Extracte oder in der Abkochung enthaltenen Hämatoxylinmenge, ein Zuviel des Oxydationsmittels liefert trübe, schwächere Nüancen. Aber auch die Luft kann eine alkalische Hämatoxylinlösung so stark überoxydiren, daß mit derselben günstige Färbungen (blaue und schwarze) nicht mehr erzielt werden können.

Dies geht sehr deutlich hervor aus der von v. Cochenhausen [1]) angestellten, ausführlichen Untersuchung über diesen Gegenstand.

Mit gleichen Mengen einer ammoniakalischen Hämatoxylinlösung wurden nach verschiedenen Zeitintervallen Probefärbungen ausgeführt. Es zeigte sich, daß auf mit Chromoxyd, Chromsäure und Thonerde gebeizter Wolle die kräftigsten Färbungen nach zwei Stunden erhalten wurden; jetzt war also das Maximum vom Hämateïn entstanden. Nach acht Stunden wurden schon viel schwächere und unreinere Farben erhalten, nach 144 Stunden färbte die Lösung nur noch braun.

Genau dasselbe Resultat wurde mit gebeiztem Kattun (Eisen und Thonerde) erhalten.

Diese Thatsachen sind für die Technik natürlich sehr wichtig; wissenschaftlich sind diese höheren Oxydationsstufen noch nicht untersucht.

Verwendung des Blauholzes [2]).

Der Blauholz-Farbstoff wird hauptsächlich für Schwarz bis Grau verwendet, für Blau nur zum Nüanciren in Verbindung mit anderen Farbstoffen

Schwarz auf Baumwolle.

I. Färberei.

Die Baumwollfärberei mittelst Blauholzes beruht darauf, daß in Verbindung mit Eisenoxydsalzen oder Chromsäure schwarze Lacke erzeugt werden.

---

[1]) v. Cochenhausen, Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 1890, S. 566, 607. —
[2]) Man vergleiche auch: G. v. Georgievicz, Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinnstfasern, 1898, II, S. 193.

Der Stoff wird mit basischem Ferrisulfat gebeizt oder mit Ferroacetat (Pyrolignit), worauf man oxydiren läßt, oder es wird gerbsaures Eisenoxyd auf der Faser fixirt und dann mit Blauholz ausgefärbt, indem man eine gewisse Menge Quercitron oder Gelbholz-Extract hinzufügt und bis zum Kochen erwärmt. Der Zusatz eines gelben Farbstoffes ist bei der Erzeugung von Blauholzschwarz unentbehrlich, ohne einen solchen würden viel zu blaue Töne erhalten.

Diese Eisenlacke sind aber unecht und wenig haltbar, Licht, Seifen, Alkalien und Säuren zerstören sie rasch; dennoch werden sie viel verwendet, z. B. für Grau (Futterstoffe).

Viel haltbarer sind die Chromlacke. Die Baumwolle wird z. B. in ein kaltes Bad gebracht, das auf 500 Liter Blauholz-Extract von 2° Bé. 1,5 kg Natriumbibromat, in wenig Wasser gelöst, und 3,5 kg Salzsäure von 21° Bé. enthält. Man erwärmt allmählich bis zum Sieden; der Stoff nimmt zunächst eine tief indigoblaue Farbe an, die nach dem Auswaschen in kalkhaltigem Wasser sich in ein Blauschwarz verwandelt.

Uebrigens wird das Blauholzschwarz auf Baumwolle immer mehr durch Anilinschwarz und die direct färbenden Azoschwarz verdrängt.

II. Baumwolldruck.

Hier werden nur Chromlacke verwendet, gelegentlich auch bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen. Es mögen hier einige Vorschriften für Schwarz und Grau folgen.

Schwarz.

24	kg	Stärke
18	Liter	dunkel gebranntes Stärkewasser
46	„	Wasser
35	„	Blauholz-Extract 20° Bé.
4½	„	Quercitron-Extract 20° Bé
6	„	Essigsäure 7° Bé.
6	„	Glycerin
6	„	Oel werden gekocht und dann
2,6	kg	chlorsaures Kali eingerührt.

Dann wird nach dem Erkalten zugesetzt:

4½	kg	Chromalaun	davon 49 Liter.
2,2	„	Bleizucker	
4,5	Liter	kochendes Wasser	

Es wird gründlich oxydirt und dann gedämpft.

Schwarz.

18	kg	Stärke
18	Liter	dunkles Surrogatwasser (Verdickung aus gebrannter Stärke)
45	„	Wasser

33 Liter Blauholz-Extract 20° Bé.
5 „ Quercitron-Extract 20° Bé.
6 „ Essigsäure 7° Bé.
6 „ Glycerin
6 „ Oel werden gut gekocht und dann
1,5 kg chlorsaures Kali eingerührt;

nach dem Erkalten werden 52,5 Liter Chromacetat von 20° Bé. zugesetzt.

Schwarz mit Indigoersatz.

8,5 kg Stärke
13,5 „ licht gebrannte Stärke
63 Liter Wasser
7 „ Essigsäure 6° Bé.
3,5 „ Quercitron-Extract 20° Bé.
10 „ Traganthschleim
8 „ Olivenöl
2,5 „ Glycerin werden gekocht und bei 50°
40 „ Indigoersatz eingerührt;

dann werden kalt 6 Liter Chromacetat 16° Bé. zugerührt.

Dunkelgrau.

9 Liter dunkel gebranntes Stärkewasser 1:1
8,5 „ Dextrinwasser 1:1
2,1 kg Blauholz-Extract 10° Bé.
3,9 „ Chromacetat 17° Bé.
1,56 „ Eisenacetat 15° Bé.

Zwei Mather-Platt-Passagen, Dämpfen bei 1/2 Atm. und Kreide-Passage.

Wollschwarzfärberei.

Zum **Schwarzfärben** der **Wolle** wird das Blauholz noch sehr viel gebraucht. Sehr häufig werden hierzu die haltbaren **Chromlacke** in Verbindung mit einem Kupferoxydlack angewendet. Meist wird die Wolle mit **Bichromat** bei Gegenwart von **Schwefelsäure** gebeizt, das Hämatoxylin wird durch die Chromsäure oxydirt, letztere dadurch zu **Chromoxyd** reducirt, und dieses verbindet sich mit dem **Hämateïn** zu einem dauerhaften schwarzen Lack. Chromsäure im Ueberschuß ist zu vermeiden, ferner ist es vortheilhaft, stets etwas **Weinstein oder Weinsäure** zuzusetzen, damit durch die reducirende Wirkung derselben etwas Chromoxyd entsteht, wodurch im Blauholz-Extracte vorhandenes Hämateïn gebunden und vor Ueberoxydation geschützt wird. Mit anderen Worten: Chromsäure und Chromoxyd müssen immer genau den im Extract vorhandenen Mengen von Hämatoxylin und Hämateïn entsprechen, damit ein reines Schwarz erzielt wird.

So wird z. B. die Wolle mit 3 Proc. Kaliumbichromat, 1 Proc. Schwefelsäure und 6 Proc. Weinsäure oder 8 Proc. Weinstein und 1 1/2 bis 3 Proc. Kupfervitriol gebeizt, worauf in einem Bade von 10 Proc. Extract, dem etwa

5 Proc. Gelbholz oder Quercitron zugesetzt wurde, kochend ausgefärbt wird. Es wird so ein reines Kohlschwarz erhalten. Zum Färben auf Eisenbeize wird Eisenvitriol mit etwas Kupfervitriol benutzt.

Eine besonders wichtige Anwendung erfährt das Blauholz zum **Schwarzfärben der Seide**, wobei ausschließlich **Eisenlacke** benutzt werden. Dieses Gebiet der Färberei ist ein so großes und ausgedehntes, daß hier nicht näher darauf eingegangen werden kann.

Angaben über Preisbewegungen.

Blauholz in allen Qualitäten. (Import von Havre und Hamburg.)

Jahr	Tonnen	Preis pro 50 kg Frcs.	Import von Blauholz-Extract fest nach Hamburg	
1868	39 670	12 —6		
1870	52 790	12,5—6		
1872	70 000	12,6—5,6	1860 . . .	29 600 Kisten
1874	76 500	11,6—6,7	1870 . . .	71 500 „
1876	78 000	13 —7,2	1875 . . .	86 000 „
1878	65 700	13,5—6,9	1879 . . .	108 000 „
1880	97 000	14,2—7,5	1880 . . .	76 000 „
1882	92 440	16,2—6,4	1885 . . .	99 000 „
1884	89 7[illegible]0	14,2—6,9	1890 . . .	71 000 „
1886	93 050	14,2—6,8	1894 . . .	69 000 „
1888	105 100	14 —8	1895 . . .	71 000 „
1890	111 880	16,2—7,3	1896 . . .	64 200 „
1891	91 140	14,2—8	1897 . . .	55 300 „
1892	87 510	14,2—8	1898 . . .	40 000 „
1893	97 150	14,2—9		
1894	99 000	13 —8,7		
1895	93 850	13 —8,5		
1896	118 015	12,6—6,5		
1897	88 545	12,0—6,0		
1898	21 800 [1])	12,0—5,6 [1])		

Für Havre allein:

Jahr	Tonnen
1895	64 100
1896	63 105

Für Havre, Hamburg, England, Antwerpen, Rotterdam und Baltische Häfen:

Jahr	Tonnen
1892	165 608
1893	173 314
1894	192 835

[1]) Diese Zahlen gelten nur für Hamburg.

Rothholz.

Das Rothholz (Brasilienholz, Fernambukholz) wurde schon lange vor der Entdeckung Amerikas in Europa verwendet, da es von Ostindien aus, woselbst man es seit den ältesten Zeiten zum Färben benutzte, eingeführt wurde. So spricht der Spanier Kimichi (um 1190) von Farbhölzern, die den Namen Bresil oder Brasil führen (von braza = Feuergluth), und als die Spanier um 1500 Südamerika, speciell Brasilien entdeckten, soll dieses Land von jenen Farbhölzern seinen Namen erhalten haben, da sie massenhaft dort vorgefunden wurden.

Der Rothholzbaum gehört, wie der des Blauholzes, zur Familie der Leguminosen, Gattung Caesalpinia [1]), und findet sich in den Tropen ziemlich verbreitet, in Ostindien, Süd- und Centralamerika, den Antillen und Afrika (Liberia, Gold- und Sklavenküste u. s. w.).

Man unterscheidet:

1. Fernambuk- oder Fernambourgholz (bois de Fernambouc, brazilwood), echtes Brasilienholz, von Caesalpinia crista und Caesalpinia brasiliensis. Es sind große, gekrümmte Bäume mit knorrigem Stamm und dicker Rinde, besonders häufig in den Wäldern von Brasilien und Jamaica. Kommt in runden oder abgeplatteten Blöcken von 2 bis 30 kg Gewicht in den Handel. Das Holz ist sehr hart und fest, außen roth, auf frischem Schnitt hellgelb, aber sehr bald nachdunkelnd. Dieses Holz ist die geschätzteste Sorte. Die Blöcke und Scheite, die sehr oft ein N eingebrannt haben, kommen meistens aus dem Gouvernement Paraibo und werden über Pernambuko (daher der Name) ausgeführt.

2. Bahiarothholz oder Brasilienholz von Caesalpinia brasiliensis, wird über Bahia exportirt. Harte, viereckige, politurfähige Stücke, sie enthalten etwas weniger Farbstoff wie das Fernambukholz. Von Buenos-Ayres, San-Francisco u. s. w. wird solches Holz ebenfalls bezogen.

3. St. Marthaholz (Martenholz, bois du sang, peachwood) von Caesalpinia echinata. Lange, gefurchte Scheite, ca. 15 bis 20 kg schwer, ungespalten, oft mit Splint und Rinde. Kommt aus der Sierra Nevada in Mexiko. Es nimmt unter den Rothhölzern den zweiten Rang ein.

4. Nicaraguaholz (Mexiko). Bildet armdicke, gewundene, gefurchte und berindete Stücke, es sind wahrscheinlich die Aeste von Caesalpinia echinata.

5. Sapanholz (Sappan- oder Japanholz, bois du Japon, sapanwood), auch unechtes rothes Sandelholz genannt, stammt von Caesalpinia Sapan, einem in Siam, China, Japan, Cochinchina, auf den Philippinen, Celebes, Java, in Westindien, Brasilien und auf den Antillen u. s. w. wachsenden Baume. Es kommt in rindenfreien Knüppeln in den Handel, welche von hartem, rothem Holze sind und innen gelbes Mark

---

[1]) Die Cäsalpiniaceen sind ein altes Geschlecht; O. Heer hat in der fossilen Flora der schweizerischen Molasse (Oeningen und Lausanne) mehrere Arten derselben nachgewiesen.

oder auch einen leeren Canal haben. Man unterscheidet nach dem Ursprungsorte verschiedene Sorten: Sapan-China, Sapan-Java, Sapan-Padang, Sapan-Bimas, Sapan-Siam u. s. w. Sapan-Bimas (von Bimas auf der Insel Sumbawa) ist die beste Sorte, die gutem Fernambuk um wenig nachsteht.

6. Limaholz. Bildet Stücke von 27 bis 33 mm Durchmesser, die dem St. Marthaholz im Allgemeinen sehr ähnlich sind. Es stammt von der Westküste Süd- und Mittelamerikas. Mit „Limaholz“ wird auch oft eine Varietät des Sapanholzes (Costarica-Rothholz) bezeichnet.

7. Brasiletteholz. Unter diesem Namen kommen geringere Rothholzsorten, die von einem der Gattung Balsamodendron zugehörigen Strauche stammen, der auf den Antillen (Jamaica), Guyana und den Bahamainseln einheimisch ist, in den Handel. Es wird deswegen auch Jamaica- oder Bahamarothholz genannt. Es bildet 5 bis 6 cm dicke, rindenfreie, aber von einer weißlichen Schicht überdeckte Stücke.

Außer diesen Hölzern sind noch zu erwähnen:

Californienholz aus den Wäldern Californiens, und Terrafirmaholz von Terrafirma (Columbia), beide von nicht näher bekannten Cäsalpiniaarten. Ersteres bildet harte, knotig-gewundene Stücke, welche an der Luft sich noch dunkel färben, letzteres ästige, harte Knüppel, dem Nicaraguaholz ähnlich; innen ist es goldgelb.

Von der Westküste Afrikas (Sierra-Leone, Liberia u. s. w.), dann auch von Jamaica kommt ein dunkelgelbrothes Holz in den Handel, das wahrscheinlich von Baphia nitida Afz., einer zu der Familie der Swarzieen gehörenden Baumpflanze, stammt und den Namen Cambaholz (bois du Cam, camwood) führt. Es giebt mit Wasser einen gelbrothen Aufguß, der durch Bleisalze orangeroth gefärbt wird. Es wird da und dort als Ersatz des Rothholzes in der Färberei verwendet und soll dauerhaftere Nüancen als dieses geben.

Kein Rothholz giebt die gleiche Nüance als das andere, es zeigen sich hier viel größere Unterschiede als beim Blauholz.

Die Fabrikation der Rothholz-Extracte ist gerade so wie diejenige der Blauholz-Extracte.

Farbstoffe des Rothholzes.

Der Farbstoff des Rothholzes findet sich, ebenso wie derjenige des Blauholzes, nicht fertig gebildet vor, sondern in Form einer wasserstoffreicheren Verbindung, des Brasilins, die sich leicht zum eigentlichen Farbstoffe, dem Brasileïn, oxydiren läßt.

Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$.

Es scheint nicht unwahrscheinlich zu sein, daß das Brasilin in den Pflanzen als Glycosid auftritt. Schützenberger's Untersuchungen sprechen dafür. Denn während eine wässerige Rothholzabkochung Fehling'sche Lösung nur

wenig reducirt, entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag von Kupferoxydul, wenn man vorher mit etwas Salz- oder Schwefelsäure erhitzt. Man kann annehmen, daß in der Brasilienholzabkochung ein mehr oder weniger oxydirtes Glycosid, sowie eine bestimmte Menge freien Farbstoffs vorhanden ist, welcher in dieser Form in dem Holze vorher existirte oder sich erst während des Kochens durch Zersetzung gebildet hat. Das Glycosid wird nicht durch neutrales, sondern nur durch basisches Bleiacetat ausgefällt. Schützenberger stellte es dar, indem er frischen Rothholzauszug im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur bis zu einem Zehntel seines Volums eindampfte und Kochsalz oder Glaubersalz hinzufügte, wodurch es als eine breiige Masse ausgefällt wurde. Das Glycosid ist nicht krystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich, besitzt einen bitteren oder zuckerartigen Geschmack und eine schöne, hellgelbe Farbe [1]).

Das Brasilin wurde zum ersten Male von Chevreul [2]) isolirt und einer genaueren Untersuchung unterworfen; wegen seiner großen Aehnlichkeit mit Hämatoxylin im chemischen Verhalten hielt er die beiden Körper für identisch.

Er verdampfte Rothholzabkochung zur Trockne, zog mit Wasser aus und fällte die Säuren mit Bleihydroxyd. Das eingetrocknete Filtrat wurde mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung etwas eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit Leimlösung versetzt, um Gerbstoffe zu fällen. Es wurde nun nochmals zur Trocken eingedampft und das Brasilin mit kochendem Alkohol extrahirt, aus welcher Lösung es beim Erkalten krystallisirte.

Nach Bolley [3]) und Kopp [4]) benutzt man als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Brasilin vortheilhaft die dunkelbraunrothen Krusten, welche sich beim Aufbewahren der technischen Brasilienholzextracte in reichlicher Menge nach und nach absetzen; sie bestehen größtentheils aus Brasiliu und Brasilinlacken.

Man zerreibt sie mit verdünnter Salzsäure und kocht den gewaschenen Rückstand mit Wasser, dem man 10 bis 15 Proc. Alkohol zusetzt, aus. Aus dem Filtrat schießt das Brasilin in schönen, gelblichen Krystallen an, diese werden aus stark verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinkstaub umkrystallisirt. Man erhält aus concentrirten Lösungen klare, bernsteingelbe Krystalle, aus verdünnten weiße, seidenglänzende, verfilzte Nadeln.

Nach Liebermann und Burg [5]) enthalten die compacten Krystalle 1 Mol., die nadelförmigen $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O. Bolley [6]), sowie Schall [7]) bekamen aus absolutem Alkohol tafelförmige Krystalle, die kein Krystallwasser enthielten. Durch Erhitzen auf 130° werden alle Krystalle wasserfrei. Die Brasilinkrystalle färben sich am Lichte, wie diejenigen des Hämatoxylins, roth; sie besitzen einen süßlich bitteren Geschmack. Brasilin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, die Lösungen färben sich sehr rasch an der Luft. Reines

[1]) Schützenberger, Die Farbstoffe u. s. w. (Uebersetzung von Schröder). Berlin 1870, S. 289, 292. — [2]) Chevreul, Ann. chim. [I], 66, 225. — [3]) Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschr. 1864, IX., 267. — [4]) Kopp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 446. — [5]) Liebermann und Burg, ibid. 9, 1883. — [6]) Bolley, l. c. — [7]) Schall, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 529.

Brasilin löst sich in sehr verdünnter Natronlauge mit prachtvoller Carminfarbe, diese Färbung rührt nach Herzig von gebildetem Brasileïn her. Wird eine solche Lösung mit etwas Zinkstaub in einem geschlossenen Gefäße auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man eine farblose Lösung, welche durch die geringste Spur Sauerstoff wieder intensiv carminroth gefärbt wird. Am besten eignet sich Hydroxylamin zur Reduction (Herzig). Nach Bolley verbindet sich das Brasilin mit Natriumbisulfit zu einem farblosen, krystallisirenden Product.

Die Zusammensetzung des Brasilins wurde zuerst von Bolley ermittelt, er drückte dieselbe durch die Formel $C_{22}H_{20}O_7$ aus, während Kopp [1]) $C_{22}H_{18}O_7$ fand.

Liebermann und Burg [2]) aber wiesen nach, daß diese Formel eine rein empirische und den Umsetzungen dieses Körpers nicht entsprechende ist. Sie kamen zu der Ansicht, daß Hämatoxylin als eine höhere Oxydationsstufe des Brasilins angesehen werden müsse, und daß die Formel des letzteren am besten durch $C_{16}H_{14}O_5$ ausgedrückt werde.

Brasilinblei, $C_{16}H_{12}O_5Pb + H_2O$ (L. u. B.). Eine kochende, wässerige Brasilinlösung giebt mit Bleizuckerlösung einen aus kleinen, weißen Nadeln bestehenden Niederschlag von Brasilinblei. Beim Filtriren und Trocknen färbt sich derselbe rosaroth ohne Aenderung seiner Zusammensetzung. Beim anhaltenden Trocknen bei 130° entweicht das Krystallwasser, wobei aber das Salz sich etwas zersetzt.

Um die Constitution des Brasilins und des Brasileïns aufzuklären, sind von den verschiedenen Forschern eine große Anzahl Arbeiten unternommen worden, indem man faßbare Spaltungsproducte zu gewinnen suchte, aber erst der jüngsten Zeit war es vorbehalten, daß hier positive Resultate erlangt wurden.

Daß Brasilin ein hydroxylhaltiger Körper ist, wurde von Liebermann und Burg in ihrer schon mehrfach citirten Arbeit nachgewiesen durch die Darstellung einer Tetraacetylverbindung. In der That besitzt das Brasilin vier Hydroxyle, von welchen, wie beim Hämatoxylin, eines einen von dem der übrigen drei verschiedenen Charakter hat. Ueberhaupt war man sich, wie schon oben hervorgehoben wurde, von Anfang an klar darüber, daß in diesen beiden Farbstoffen zwei einander sehr ähnliche Verbindungen vorliegen.

Kopp [3]) studirte die trockene Destillation des Brasilins. Er erhielt neben Theer in guter Ausbeute reines Resorcin und glaubte deswegen zwischen Hämatoxylin und Brasilin folgende Beziehungen annehmen zu müssen:

$$\underset{\text{Brasilin}}{C_{22}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hämatoxylin}}{C_{16}H_{14}O_6} + \underset{\text{Resorcin}}{C_6H_6O_2}$$

Die Einwirkung von schmelzendem Kali wurde von Liebermann und Burg [4]), von Wiedemann [5]) und von Dralle [6]) untersucht; Liebermann

---

[1]) Kopp, l. c. — [2]) Liebermann und Burg, l. c. — [3]) Kopp, l. c. — [4]) Liebermann und Burg, l. c. — [5]) Wiedemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 194. — [6]) Dralle, ibid. 17, 582.

und Burg erhielten dabei Resorcin, Wiedemann und Dralle außerdem noch Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Erst vor Kurzem fand Herzig[1]) bei der Wiederholung der Kalischmelze, daß dabei auch Protocatechusäure (auch aus Brasileïn) gebildet wird, wenn man das Brasilin in die geschmolzene Masse einträgt; die Reaction erfolgt momentan.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brasilin glaubte Bolley[2]) Pikrinsäure erhalten zu haben, Reim[3]) jedoch zeigte, daß hierbei Styphninsäure (Trinitroresorcin) entsteht.

Von Dralle[4]) und später von Schall[5]) wurde Brasilin mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen behandelt, die dabei entstandenen Producte konnten nicht näher beschrieben werden.

Weit wichtiger sind die Versuche, das Brasilin zu reduciren und zu oxydiren.

Reduction. Wiedemann[6]) erhitzte Brasilin mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure vom specif. Gew. 1,5 mehrere Stunden am Rückflußkühler und erhielt ein dunkelbraunes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_4$, das „Brasinol", leicht löslich in Alkohol und Alkalien, nicht oder schwer löslich in Benzol, Chloroform, Wasser und Aether. Bei der Destillation dieses Brasinols mit Zinkstaub wurde in sehr geringer Menge ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ oder $C_{16}H_{16}$ erhalten.

Dralle[7]), sowie Spitzer kochten Brasilin, 2 g, mit $1^1/_2$ bis 2 g Phosphor und 20 g höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure während drei bis vier Stunden bei 200°; sie gewannen drei Fractionen eines Oeles, von 155 bis 160° der Formel C_9H_{16}, von 170 bis 175° der Formel $C_{10}H_{18}$ und von 180 bis 185° der Formel $C_{11}H_{20}$ entsprechend.

Oxydation. Während bei vorsichtiger Oxydation alkalischer und ammoniakalischer Brasilinlösungen Brasileïn entsteht, haben Schall und Dralle[8]) ein eigenthümliches Oxydationsproduct erhalten, indem sie durch eine alkalische Brasilinlösung Luft leiteten.

2,7 g Brasilin werden in 150 ccm Wasser und 10 ccm Natronlauge von 1,37 specif. Gew. gelöst, durch diese Lösung wird 36 Stunden lang ein mäßiger Luftstrom geleitet, bis die Farbe der Flüssigkeit ein ins Röthliche spielendes Braun vorstellt. Die braune Lösung wird mit Aether extrahirt und der Aether mit 50 ccm einer Natriumbicarbonatlösung (20 : 100) geschüttelt, wobei die dunkelbraune Farbe des Aethers in lichtgelb umschlägt.

Der Natriumbicarbonatlösung entzieht Aether nach dem Ansäuern β-Resorcylsäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$:

COOH
OH
OH

[1]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 29, 739. — [2]) Bolley, l. c. — [3]) Reim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 334. — [4]) Dralle, ibid. 17, 375. — [5]) Schall, ibid. 27, 528. — [6]) Wiedemann, l. c. — [7]) Dralle, l. c. — [8]) Schall und Dralle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3017; 22, 1559; 25, 19; 27, 528.

Die ursprüngliche ätherische Lösung wird nach dem Filtriren zum Theil abdestillirt, der Rest läßt beim Verdunsten feine, nadelförmige Krystalle zurück. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellen dieselben hellbräunliche, flache, mikroskopische Nadeln von Demantglanz dar, die den Schmelzpunkt 271° besitzen. Leicht löslich in Alkalien, heißem Wasser und Alkohol.

Diesem *Oxydationsproducte* kommt die Zusammensetzung $C_9H_6O_4$ zu, es besitzt zwei Hydroxyle, eine neutrale Lösung des Natriumsalzes giebt mit Bleiacetat und Kupfersulfat Fällungen, ebenso mit Zinksalzen.

Diacetylderivat, $C_9H_4O_2(O.COCH_3)_2$. Erhalten durch viertelstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Dünne, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 148 bis 149°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heißem Eisessig.

Dimethylderivat, $C_9H_4O_2(O.CH_3)_2$. Dargestellt durch Erwärmen der absolut-alkoholischen Lösung des Na-Salzes mit Jodmethyl. Glänzende, wie Musivgold aussehende Schuppen vom Schmelzpunkt 169 bis 170°. Löslichkeit wie diejenige des Acetylderivates.

Feuerstein und v. *Kostanecki*[1]) erhielten den Dimethyläther (aus Alkohol mit Thierkohle) in blendend weißen Schuppen, die, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, eine farblose, schön violett-blau fluorescirende Lösung lieferten, ähnlich derjenigen des Flavons.

Dibenzoylderivat, $C_9H_4O_2(OCO.C_6H_5)_2$. Weiß, Schmelzpunkt 205 bis 206°.

Dibromderivat, $C_9H_4O_4Br_2$. Wird erhalten durch Bromiren (mit 1 Mol. Brom) in kochender eisessigsaurer Lösung. Fleischfarbene, spießige Krystalle vom Schmelzpunkt 235°.

Tribromderivat, $C_9H_3O_4Br_3$. Entsteht wie oben mit 2 Mol. Brom. Sandartiges, fleischfarbenes Pulver, unter dem Mikroskope größere, durchsichtige, bräunliche Prismen. Schmelzpunkt 257 bis 258°; fängt bei 230° an, sich zu bräunen.

Oxydation des Dimethylderivates.

2 Thle. Dimethyläther wurden in der geringsten Menge lauwarmen Eisessigs mit 3 Gew.-Thln. fein gepulverten Kaliumpermanganates (ebenfalls in möglichst wenig heißem Eisessig — unter Zusatz von etwas Wasser — gelöst) versetzt. Als Product dieser Oxydation wurde die *Paramethoxysalicylsäure*

COOH
—OH
O.CH₃

erhalten, nach der Gleichung:

$$C_6H_3(O.CH_3)_2C_3HO_2 + 7O = C_6H_3(OCH_3).(OH.)COOH + 3CO_2 + H_2O.$$

[1]) Feuerstein und v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1024.

Schall und Dralle kommen nun zu folgenden Schlüssen:

In dem ursprünglichen Oxydationsproduct steht ein Hydroxyl in der ortho-Stellung zum Atomcomplex C_3HO_2, die Constitution dieses Körpers wäre demnach:

OH | $—C_3HO_2$ | OH—

und diejenige des Brasilins vielleicht:

OH | $—C_4H_4O\,.\,(C_6H_5O_2)$ | OH— oder O | $—C_{10}H_9(OH)_3$ | OH—

Was nun den Atomcomplex C_3HO_2 betrifft, so wird angenommen, daß die Sauerstoffatome darin in ätherartiger Bindung enthalten seien, da weder Alkohol-, Aldehyd- noch Ketogruppen darin nachgewiesen werden konnten, denn die Verbindung reagirt nicht mit Hydrazinen und Hydroxylamin. Es läge dann hier eine Art Trimethylenderivat vor:

$$—C_3HO_2 = —C\langle O—C, C, O, C—H \rangle$$

und es wäre in Folge dessen das Oxydationsproduct aufzufassen als Dioxy-trimethylenresorcin.

Feuerstein und v. Kostanecki[1]) erinnern daran, daß auf Pyronderivate Hydrazine und Hydroxylamin nicht einwirken, so daß im Brasilin ein Pheno-γ-Pyronrest angenommen werden kann, eine Möglichkeit, auf welche Schall und Dralle[2]) schon einmal aufmerksam gemacht haben.

Es gelang nun wirklich Feuerstein und v. Kostanecki, den Dimethyläther des obigen Oxydationsproductes durch Kochen mit Natriumalkoholat glatt aufzuspalten zu dem zuerst von Herzig aus dem Fisetin erhaltenen Fisetoldimethyläther (siehe S. 51):

OH | $CH_3\,.\,O—$ | $CO\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,CH_3$

und zu Ameisensäure. Das Oxydationsproduct dürfte demnach ein 3-Oxy-pheno-γ-Pyronol sein, das folgendermaßen aufgespalten wird:

---

[1]) Feuerstein und v. Kostanecki, l. c. — [2]) Schall und Dralle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 528.

O

$CH_3O—$ CH

$+ 2 H_2O$

$C.O.CH_3$

CO

OH

$= \quad CH_3O—$ $+ HCOOH$.

$CO.CH_2.O.CH_3$

Das Schema des Brasilins, wie es Schall und Dralle geben:

OH

$C_4H_4O.(C_6H_5O_2)$

OH

ließe sich nun zerlegen in die Atomcomplexe:

OH

$—C_3H_2O$ und $CH_2(C_6H_5O_2)$

$OH—$

der erstere wäre der Rest des 3-Oxy-pheno-γ-Pyronols, der letztere müßte eine der Protocatechusäure entsprechende Structur besitzen. Verknüpft man nun diese Theile an derjenigen Stelle des γ-Pyronringes, an welcher durch die Oxydation die Ketogruppe entsteht, so käme man zu der Formel:

O

$OH—$ CH

$C—OH$

CH

CH_2

$—OH$

OH

für das Brasilin.

Das daraus durch Wegoxydation zweier Wasserstoffatome entstehende Brasileïn könnte die chinoïde Formel (I.) besitzen, doch wäre auch eine nicht-chinoïde Formel (II.) in Betracht zu ziehen:

O O CH C—OH C CH_2 —OH OH

I.

O OH— CH_2 CO C CH —OH OH

II.

wobei die Gruppirung:

CO
C
CH

als Chromophor und außer der Hydroxylgruppe auch die saure Methylengruppe CH_2 als auxochrome angenommen werden muß [1]).

Die große Aehnlichkeit im chemischen Verhalten des Hämatoxylins und Brasilins zeigt sich auch darin, daß nach Herzig [2]) auch in letzterer Verbindung sich vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, ohne daß sich sonst die Functionen der Sauerstoffatome ändern, ausgenommen, daß das eine derselben, welches früher alkoholisch reagirte, jetzt phenolisch reagirt.

Genau so, wie das Tetramethylacetylhämatoxylin sich mit Chromsäure zum Dehydroderivat oxydiren läßt, erhält man aus dem Trimethylacetylbrasilin das Trimethyldehydrobrasilin, eine sehr zersetzliche Verbindung, welche weiter acetylirt und methylirt wurde.

Trimethylmonoacetyldehydrobrasilin, $C_{16}H_6O\,.\,(O\,.\,CH_3)_3$ (OC_2H_3O). Weiße, flitternde Blättchen, in Alkohol sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 174 bis 176°.

---

[1]) Nach Analogie mit den Phtaleïnen, welche eine derartige chromophore und auxochrome Gruppe nicht enthalten, wäre auch für das Brasileïn die chinoïde Formel vorzuziehen. Uebrigens läßt sich diese Brasileïnformel nur schwer in Einklang bringen mit der von Herzig und Gilbody u. Perkin gefundenen Aboxydation des Brasilins. — [2]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 16, 913.

Tetramethyldehydrobrasilin, $C_{16}H_6O.(CH_3O)_4$. Es werden hier zwei isomere Verbindungen erhalten, deren eine bei 136 bis 139° vollkommen geschmolzen ist, doch erst bei 155° ganz klar wird. Viel leichter löslich wie die Acetylverbindung.

A. W. Gilbody und W. H. Perkin jun.[1]) haben Trimethylbrasilin mit Chromsäure zum Trimethylbrasilon, $OH—C_{16}H_8O_2(OCH_3)_3$, oxydirt, bei höherer Temperatur verliert dieses 1 Mol. H_2O und geht über in Dehydrotrimethylbrasilon, $OHC_{16}H_6O(O.CH_3)_3$, woraus mit Essigsäureanhydrid ein wahrscheinlich mit obigem Acetylderivat Herzig's identischer Körper $CH_3CO.O.C_{16}H_6O(OCH_3)_3$ vom Schmelzpunkt 176° entsteht.

Trimethylbrasilon wird durch Salpetersäure zu Nitro-para-metoxy-Salicylsäure und einer Verbindung $C_{11}H_8O_5(OCH_3)_2$ oxydirt, die mit Phenylhydrazin reagirt, sich acetyliren läßt, und beim Erwärmen sich zu Methoxysalicylsäure und zwei neutralen Substanzen zersetzt.

Aus der Mutterlauge von der Darstellung des Trimethylbrasilons wurden einige weitere, noch nicht eingehender untersuchte Substanzen isolirt.

Bei der Oxydation mit Permanganat giebt Trimethylbrasilin eine Säure, $C_{10}H_8O_3(OCH_3)CO_2H$, die bei der Kalischmelze Resorcin liefert. Mit Hypobromit und Permanganat läßt sie sich successive noch weiter oxydiren.

Alkylverbindungen des Brasilins[2]).

Monomethylbrasilin (?), $C_{16}H_{13}O_4(O.CH_3)$. Entsteht aus dem Monomethylbrasileïn bei der Reduction mit Zinkstaub. Gelbliche Masse.

Dimethylbrasilin, $C_{16}H_{12}O_3(O.CH_3)_2$. Wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Trimethylderivates gewonnen; die alkalischen Waschwässer (s. unten) werden nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt, der Extract wird mit Natronlauge in das Na-Salz verwandelt und dieses durch Kohlensäure zerlegt. Amorphe Masse. Nicht umkrystallisirbar. Mittelst Essigsäureanhydrid und Na-Acetat gelang es, daraus ein Acetylderivat zu erhalten, dasselbe sintert bei 75 bis 80°, schmilzt bei 90 bis 91° und geht mit Na-Alkoholat und Jodmethyl bei 120° in den Trimethyläther über. Frisch bereitetes Dimethylbrasilin liefert etwa 30 Proc. seines Gewichtes an Acetylverbindung, ein bis zwei Jahre altes aber nichts mehr.

Trimethylbrasilin, $C_{16}H_{11}O_2(O.CH_3)_3$. Wird erhalten durch 40- bis 50stündiges Digeriren von 100 g Brasilin, 30,26 g Natrium und 110 g Jodmethyl in alkoholischer Lösung bei 60 bis 70°. Nach dem Eingießen in 5 bis 6 Liter Wasser wird das Endproduct in Aether aufgenommen, der Aether mit 2procentiger Natronlauge gewaschen und abdestillirt. Der

[1]) A. W. Gilbody und W. H. Perkin jun., Chem. Centralbl. 1899, I, S. 750. — [2]) Dralle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 375. Schall und Dralle, ibid. 20, 3365; 21, 3009; 22, 1547; 23, 1430; 25, 3670; 27, 527. Herzig, Monatsh. f. Chem. 14, 56; 15, 139.

gelb gefärbte Krystallkuchen wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Weiße, glänzende Nadeln (Krystallsystem monosymmetrisch) vom Schmelzpunkt 138 bis 139°. Der Körper ist in Alkalien unlöslich. Giebt ein Acetylderivat. Der Trimethyläther existirt nach Schall und Dralle (Ber. 23, 1430) auch in einer „labilen" oder amorphen Modification. Sie bildet sich beim Schmelzen und Abkühlen der krystallinischen Verbindung, oder scheidet sich auf Wasserzusatz aus einer essigsauren Lösung aus. Sie geht leicht beim Schmelzen oder nach längerem Liegen an der Luft in die krystallinische über.

Tetramethylbrasilin, $C_{16}H_{10}O(O.CH_3)_4$. Man gewinnt den Tetramethyläther nach Schall und Dralle durch Erhitzen der Natriumverbindung des Trimethyläthers (durch Erhitzen einer Benzollösung von Trimethylbrasilin mit Natrium im Rohre auf 120° dargestellt) mit Jodmethyl im Rohre auf 120°, oder aber durch Erhitzen des Triäthers mit einem Stück festen Kalis und Jodmethyl.

Herzig benutzte zur Darstellung dieser Verbindung die gleiche Methode, die von ihm zur Gewinnung des Pentamethylhämatoxylins angewendet wurde.

Weiße Blättchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzpunkt 137 bis 138°. Läßt sich nicht acetyliren.

Monomethyl-triäthyl-Brasilin, $C_6H_{10}O(OCH_3)(OC_2H_5)_3$. Man erhält diesen Körper bei der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Trimethylbrasilin. Weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 149°.

Acetylderivate des Brasilins[1]).

Tetraacetylbrasilin, $C_{16}H_{10}O(OC_2H_3O)_4$. Aus Brasilin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 130°. Krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Nadeln, welche bei 149 bis 151° schmelzen.

Triacetylbrasilin, $C_{16}H_{11}O_2(OC_2H_3O)_3$. Erhitzt man Brasilin mit Essigsäureanhydrid etwa 5 bis 10 Minuten am Rückflußkühler, so erhält man eine Triacetylverbindung.

Feine, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 105 bis 106°.

Monoacetyl-trimethyl-Brasilin, $C_6H_{10}O(O.CH_3)_3(OC_2H_3O)$. Beim Behandeln des Trimethyläthers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein krystallinischer Körper, der aus Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich ist, in derben Krystallen herauskommt. Schmelzpunkt 172 bis 174°. Daneben wird oft auch eine amorphe Masse erhalten, dieselbe nimmt aber bei längerem Liegen an der Luft krystallinische Structur an, wobei der Schmelzpunkt von 80 auf 174° steigt.

---

[1]) Schützenberger und Paraf, Bull. soc. ind. de Mulhouse, 31, 50. Liebermann und Burg, l. c. Buchka und Erck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1138. Schall und Dralle, ibid. 27, 525. Herzig, Monatsh. f. Chem. 15, 139.

Bromderivate des Brasilins[1]).

Monobrombrasilin, $C_{16}H_{13}O_5Br$. Wurde aus dem Acetylderivate durch Verseifen mit Barytwasser gewonnen. Blaßrothe, glänzende Blättchen, bei 100° anscheinend Krystallwasser verlierend.

Monobromtetraacetylbrasilin, $C_{16}H_9OBr(O.C_2H_3O)_4$. Acetylbrasilin wird in kalter, essigsaurer Lösung tropfenweise mit 1 Mol. Brom versetzt. Krystallisirt aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 203 bis 204°.

Dibrombrasilin, $C_{16}H_{12}O_5Br_2 + 2H_2O$ (Sch. u. D.). Man läßt auf 1 Mol. in Eisessig gelösten Brasilins 3 Mol. Brom während mehrerer Tage einwirken. Tribrombrasilin krystallisirt aus, während aus den Mutterlaugen, nach Zusatz von schwefliger Säure, das Dibromderivat ausfällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure stellt es fast weiße Blättchen vor, die bei 150° sintern und unter Entlassung des Krystallwassers zwischen 170 und 180° zu einer klaren, rubinrothen Masse schmelzen.

Dibromtetraacetylbrasilin, $C_{16}H_8O.Br_2(OC_2H_3O)_4 + 2H_2O$. Schwer löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 185°.

Tribromtetraacetylbrasilin, $C_{16}H_7O.Br_3(OC_2H_3O)_4$ (B. u. E.). Entsteht bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Acetylbrasilin oder aus Tribrombrasilin durch längeres Acetyliren. Kleine, leicht oxydirbare Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 145 bis 147°.

Tribrombrasilin, $C_{16}H_{11}O_5Br$ (Sch. u. D.). Man läßt auf 1 Mol. Brasilin in Eisessiglösung 3 Mol. Brom eine Stunde lang einwirken und behandelt die nach dem Eingießen in Wasser ausgefallenen orangerothen Flocken mit schwefliger Säure bei Wasserbadtemperatur. Krystalle aus Alkohol, bräunen sich, ohne zu schmelzen, bei 197 bis 200°.

Dibrombrasilintrimethyläther, $C_{16}H_9Br_2(OCH_3)_3$ (?) oder Tetramethyläther, $C_{20}H_{20}Br_2O_5$ (?). Auf eine 20procentige Lösung von Trimethyläther in Alkohol läßt man 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur eine 10procentige Eisessig-Bromlösung einwirken. Das sich ausscheidende gelbe, krystallinische Pulver wird aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 215° (Sch. u. D.).

Monobrombrasilintrimethyläther-bibromid, $C_{16}H_8BrO(O.CH_3)_3Br_2$ (?) oder

Dibrombrasilintrimethyläther-bibromid, $C_{16}H_7Br_2O(O.CH_3)_3Br_2$ (?) (Sch. u. D.).

Eine durch Eiswasser kalt gehaltene 20procentige Trimethyläther- und eine 10procentige Bromlösung, beide in Eisessig, werden vermischt und dann

[1]) Liebermann und Burg, l. c. Buchka und Erck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 685; 18, 1140. Schall und Dralle, ibid. 21, 3015; 22, 1550; 23, 1431; 25, 3670; 27, 527.

bis nahe zum Sieden erhitzt. Man läßt erkalten, filtrirt, bevor Tetrabromid sich ausscheidet, wäscht mit Eisessig und Aether. Lebhaft scharlachroth gefärbte Krystalle.

Tribrombrasilintrimethyläther, $C_{16}H_8O_2Br_3(OCH_3)_3$ (Sch. u. D.). Durch Methyliren von Tribrombrasilin dargestellt. Sintert bei 100 bis 105°, schmilzt bei 109 bis 112°.

Monoacetylderivat, $C_{16}H_7OBr_3(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$. Schmelzpunkt 179 bis 180°.

Monobromtetramethylbrasilin, $C_{16}H_9OBr(OCH_3)_4$ (Sch. u. D.). Entsteht beim Bromiren in Aetherlösung mit 1 Mol. Brom. Ausfällen mit Wasser, nach dem Krystallisiren aus Alkohol lange, schneeweiße Prismen, Schmelzpunkt 180 bis 181°.

Tetrabromtrimethylbrasilin, $C_{16}H_7O_2Br_4(OCH_3)_3$ (?) (Sch. u. D.). Wird erhalten beim Bromiren in ätherischer oder Eisessiglösung mit 2 bis 3 Mol. Brom. Krystallisirt beim Stehen aus. Rothbraune, seidenglänzende Krystalle. Scheint addirtes Brom zu enthalten, ist also vielleicht als Dibromtrimethylbrasilindibromid (?) aufzufassen.

Einwirkung von Diazobenzol auf Brasilin[1]).

Eine alkalische Brasilinlösung giebt mit salzsaurem Diazobenzol einen stickstoffhaltigen Körper. Da derselbe aber nur 2,10 Proc. N enthält, statt 7 Proc., wie die Theorie verlangt, so liegt hier ein Gemenge mit unverändertem Brasilin vor. Eine Reinigung konnte nicht erreicht werden.

Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$.

Vermittelst gemäßigter Oxydation kann man vom Brasilin nach verschiedenen Methoden zum eigentlichen Rothholz-Farbstoffe, zum Brasileïn, gelangen.

Liebermann und Burg[2]) zeigten, daß aus einer alkalischen Brasilinlösung, die an der Luft prachtvoll kirschroth wird, nach 24- bis 48stündigem Stehen durch Säurezusatz der Farbstoff als rothviolette, amorphe, nach dem Trocknen goldglänzende Masse gefällt wird.

Um krystallinisches Brasileïn zu erhalten, versetzten sie eine heiße Lösung von 3 Thln. Brasilin in 300 Thln. Wasser mit einer Lösung von 2 Thln. Jod in 20 Thln. Sprit. Die Flüssigkeit erfüllte sich alsbald mit lebhaft flimmernden Blättchen, dieselben erwiesen sich aber stets als jodhaltig (mit circa 1,35 Proc. J) und konnten nicht ganz rein erhalten werden.

Hummel und Perkin[3]) benutzten zur Gewinnung des Brasileïns dieselbe Methode, die gewöhnlich zur Darstellung des Hämateïns aus Häma-

[1]) Dralle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 375. — [2]) Liebermann und Burg, l. c. — [3]) Hummel und Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2343.

toxylin angewendet wird, indem sie durch eine ammoniakalische Brasilinlösung Luft durchleiteten.

Buchka und Erck[1]) oxydiren mit Salpetersäure. Eine Lösung von 10 g Brasilin in wenig Alkohol und 400 g Aether wird mit 5 g concentrirter Salpetersäure versetzt. Nach anderthalbtägigem Stehen wird der Aether zu zwei Drittel abdestillirt und die eingeengte ätherische Lösung der Verdunstung überlassen. Das Brasileïn scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, sie werden mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und zeigen nach dem Trocknen an der Luft prachtvollen Silberglanz.

Schall und Dralle[2]) tragen in eine durch Eiswasser gekühlte, etwa 30 procentige Brasilineisessiglösung allmählich 1 Mol. gepulvertes Kaliumnitrit ein. Sie lassen dann mehrere Stunden stehen, sammeln die ausgeschiedenen Krystalle, waschen sie mit Eisessig und zuletzt mit Wasser. Diese Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, sie verlieren dasselbe beim Trocknen im CO_2-Strome bei 140°.

Nach den Untersuchungen von Schall und Dralle sind alle diese nach verschiedenen Methoden dargestellten Brasileïne identisch. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig kann man sie alle in silberglänzenden Blättchen erhalten. Brasileïn ist in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heißem Wasser etwas mehr löslich, mit rosenrother Farbe und orange Fluorescenz. Von Alkalien wird Brasileïn unter Bildung einer hochrothen Lösung aufgenommen, die, obschon beständiger als die entsprechende Verbindung des Hämateïns, an der Luft langsam braun wird.

Brasileïnsalze (Lacke)[3]).

Thonerdelack. Man leitet durch eine nicht zu verdünnte, alkalisch gemachte Brasilinlösung, der man $^1/_2$ Mol. Alaun auf 1 Mol. Brasilin zusetzt, eine viertel Stunde lang Luft; nach dem Ansäuern fällt das Salz als rothbraunes Pulver oder als Krystallbrei aus.

Aehnlich lassen sich Chrom- und Zinnlack gewinnen.

Eisenoxydsalz. Hier ist Zusatz von Alkali nicht nöthig; man fügt zu einer kalt gesättigten, wässerigen Brasilinlösung auf 1 Mol. ungefähr $^1/_2$ Mol. Eisenoxydsalz und leitet Luft durch. Es entsteht, ohne Ansäuern, ein violettschwarzer Mikrokrystallbrei. Nach dem Waschen mit heißem Wasser und Sprit und Trocknen bei 160° im CO_2-Strome besitzt das Salz annähernd die Formel $(C_{16}H_{11}O_5)_2 FeO_2$.

Bloßes Aufkochen der wässerigen Brasilinlösung mit Kupfer- oder Quecksilberchloridlösung führt, nach dem Erkalten, zur Ausscheidung von Brasileïn als violettes, krystallinisches Pulver oder mattglänzende Flitter.

Die Zusammensetzung des Brasileïns wurde zuerst durch die Analysen von Liebermann und Burg ermittelt; sie stellten für die Verbindung die

[1]) Buchka und Erck, l. c. — [2]) Schall und Dralle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1433. — [3]) Dieselben, ibid. 25, 18.

Formel $C_{16}H_{12}O_5$ auf [1]), die dann auch von allen anderen Forschern bestätigt wurde.

Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Brasileïn [2]).

Brasileïndioxim, $C_{16}H_{12}O_5(NOH)_2$. Brasileïn wird in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydroxylamin und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure drei bis vier Stunden im Rohre auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wird filtrirt, das Filtrat mit Kochsalz ausgefällt und das Oxim durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Säure gereinigt. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Verbindung des Brasileïns mit Phenylhydrazin, $C_{16}H_{12}O_4(N_2H.C_6H_5) + 3H_2O$. Man erhält dieselbe, wenn man Brasileïn mit überschüssigem Phenylhydrazin dreiviertel Stunden lang bis zum Sieden des letzteren erhitzt. Das in wässeriger Salzsäure Unlösliche wird mit Wasser und verdünntem Ammoniak gewaschen, durch Lösen in heißem Alkohol und Ausfällen mittelst essigsauren Natrons vom Phenylhydrazin befreit und durch Waschen mit Alkohol und Auskochen mit Wasser gereinigt. Die Verbindung enthält 3 Mol. Krystallwasser, die bei 140° entweichen.

Da bei der Darstellung des Körpers viel Ammoniak entwickelt wird, scheint die alkoholische Hydroxylgruppe hier reagirt zu haben.

Versuche zur Acetylirung des Brasileïns.

Schall und Dralle [3]) haben einige Versuche zur Acetylirung des Brasileïns unternommen. Mit Acetylchlorid im Rohre bei 130° wurden schwarzgrüne Krystalle erhalten; die Analysenzahlen derselben stimmen am besten auf ein Triacetylbrasileïn + 2 Mol. Krystallessigsäure, welch' letztere durch Behandlung mit siedendem Wasser entfernt wird.

Mit Essigsäureanhydrid wurde eine Verbindung erhalten, die entweder ein Triacetylderivat oder aber einen Körper vorstellt, in welchem 2 Mol. Triacetylbrasileïn mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid verbunden sind.

Reduction des Brasileïns.

Von denselben Forschern [4]) sind auch Versuche zur Reduction des Farbstoffes ausgeführt worden.

Mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme entstehen Verbindungen, die den Charakter von Leukokörpern haben; mit Zinkstaub und Natronlauge in der Kälte bilden sich Substanzen von süßem Geschmack, welche die Brasilinreactionen geben.

---

[1]) Die Krystalle enthalten, wie schon erwähnt, 1 Mol. Krystallwasser. — [2]) Schall und Dralle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1436. — [3]) Dieselben, ibid. 22, 1561. — [4]) Dieselben, l. c.

Alkylderivate des Brasileïns.

Monomethylbrasileïn (?), $C_{16}H_{11}O_4(OCH_3)$. Wird erhalten durch einstündiges Erhitzen von Brasilintrimethyläther mit concentrirter Salzsäure im Rohre bei 150°. Die entstandene schwarze Schlacke wird gereinigt durch Ausfällen mit warmem Wasser aus der alkoholischen Lösung. Giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge Monomethylbrasilin.

Acetyltrimethylbrasileïn, $C_{16}H_8O.(O.CH_3)_3(O.C_2H_3O)$[1]. Wird Brasileïn mit Jodmethyl und Kali am Rückflußkühler gekocht, so resultirt ein syrupöser, in Alkali unlöslicher Körper, doch läßt sich derselbe acetyliren und wird dabei fest, wenn auch nicht krystallinisch. Die Zusammensetzung dieses Körpers spräche dafür, daß im Brasileïn noch alle Hydroxyle des Brasilins erhalten sind (Brasileïn wäre demnach kein Chinon).

Bromderivate des Brasileïns[2].

Wenn Brasilin in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom in der Wärme behandelt wird, so bilden sich **Polybrombrasileïne**; dieselben krystallisiren mit Krystallessigsäure, die sie theils beim Stehen an der Luft, theils beim Erwärmen verlieren, ferner geben sie an Ammoniak einen Theil des Broms ab und lassen sich durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Di- oder Tribrombrasileïne resp. deren Acetylderivate überführen.

Tetrabrombrasilin oder **Tribrombrasileïnmonobromid** (?), $C_{16}H_8O_5Br_4 + 1^1/_2$ Ac. oder $C_{16}H_8O_5Br_4 + 2$ Ac. Wird in orangerothen Krystallen erhalten beim Aufkochen von 1 Mol. Brasilin mit 2 bis 3 Mol. Brom in Eisessiglösung.

Hexabrombrasileïn (**Tribrombrasileïntribromid**), $C_{16}H_6O_5Br_6 + 2$ Ac. Zu 5 g Brasilin in 100 g siedendem Eisessig setzt man rasch 25 g Brom in demselben Lösungsmittel und kocht noch eine halbe Minute. Nach dem Erkalten findet eine reichliche Ausscheidung braunrother, großer, glänzender, spießiger Krystalle statt. Erhitzen auf 170 bis 180° sowie Behandeln mit Wasser, Alkohol und Ammoniak bewirkt Abspaltung von Brom bezw. von Bromwasserstoff.

Octobrombrasileïn (**Tetrabrombrasileïntetrabromid**), $C_{16}H_4O_5Br_8 + 2$ Ac. Auf 5 g Brasilin in 100 g Eisessig, zum Sieden erhitzt, 50 g Brom in Eisessiglösung; das Kochen wird noch eine Minute fortgesetzt. Kleinere, lebhaft rothe Krystalle.

Nonobrombrasileïn (**Tetrabrombrasileïnpentabromid**) (?), $C_{16}H_3O_5Br_9 + 1$ Ac. Zur Bereitung dieses Körpers wird gerade so verfahren, wie zur Darstellung des Octobromids, nur wird das Kochen eine viertel Stunde fortgesetzt. Rothbraune Krystalle.

---

[1]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 29, 741. — [2]) Schall und Dralle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1547; 23, 1433.

Erwärmt man diese Polybromide eine viertel Stunde mit Eisessig und Zinkstaub, so gehen sie über in einfache Brombrasileïne resp. deren Acetylderivate; es sind dies dunkel- bis hellbraune, aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirende Körper.

Dibrommonoacetylbrasileïn, $C_{16}H_9O_4Br_2(OC_2H_3O)$, aus Octobrombrasileïn.

Dibromdiacetylbrasileïn, $C_{16}H_8O_3Br_2(OC_2H_3O)_2$, aus Hexabrombrasileïn.

Dibromtriacetylbrasileïn, $C_{16}H_7O_2Br_2(OC_2H_3O)_3$, aus Monobrombrasileïn.

Dibromtetraacetylbrasileïn, $C_{16}H_6OBr_2(OC_2H_3O)_4$, aus Tetrabrombrasileïn.

Tribrombrasileïn, $C_{16}H_9O_5Br_3$, aus Octobrombrasileïn.

Tribromtetraacetylbrasileïn, $C_{16}H_5OBr_3(OC_2H_3O)_4$, aus Hexa- und Octobrombrasileïn.

Einwirkung von Säuren auf Brasileïn [1]).
(Isobrasileïnderivate.)

Löst man Brasileïn in concentrirter Schwefelsäure, so geht es, ganz analog dem Hämatoxylin, in ein Sulfat des Isobrasileïns über.

Isobrasileïnsulfat, $\left.\begin{matrix}H\\C_6H_{11}O_4\end{matrix}\right\} SO_4$. Aus der Lösung des Brasileïns in concentrirter Schwefelsäure fällt heißer Eisessig kleine, orange gefärbte Krystalle des Sulfates. In Alkalien leicht mit hochrother, in Ammoniak mit etwas blauerer Farbe löslich. Mit Alkohol behandelt, gehen diese Krystalle über in mikroskopisch kleine, scharlachrothe Nädelchen, die in Wasser, Alkohol und Essigsäure etwas löslich sind.

Die Analyse derselben zeigt, daß durch den Alkohol die Schwefelsäure theilweise abgespalten wurde, der Körper hat die Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{12}O_5,\ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\C_{16}H_{11}O_4\end{matrix}\right\} SO_4\right) \text{ (Basisches Sulfat).}$$

Diese Schwefelsäureverbindungen des Brasileïns färben gebeizten Kattun ganz anders wie Brasileïn selbst, sie liefern Farben, die mehr denen des Garancins ähnlich sind.

Isobrasileïnchlorhydrin, $C_{16}H_{11}O_4Cl$. Entsteht beim Erhitzen von Brasileïn mit Salzsäure im Rohre auf 100° (8 bis 10 Stunden lang). Dunkelbraune, krystallinische Masse von violettem Glanz. Löst sich leicht in Wasser zu einer orange gefärbten Lösung, die freie Salzsäure enthält.

Isobrasileïnbromhydrin, $C_{16}H_{11}O_4Br$. Mikroskopisch kleine, flache, schiefe Prismen, im durchgehenden Lichte wie Kaliumbichromat aussehend.

---

[1]) Hummel und Perkin, l. c.

Anwendung des Rothholzes.

Rothholz und seine Extracte werden noch in sehr beschränktem Maße in der Baumwollfärberei und -druckerei, sowie in der Wollfärberei angewendet. Die damit erzielten Farben sind unecht, vertragen Seifen nicht gut und werden durch Alkalien und Säuren verändert. Sie werden deswegen immer mehr durch die künstlichen Farbstoffe verdrängt, wie dies in der Seidenfärberei schon lange der Fall ist, und es ist wohl nur eine Frage der Zeit, daß das Rothholz aus der tinctoriellen Technik ganz verschwindet. Früher wurde Rothholz als Zusatz zu Garancin in den sogenannten Garancinartikeln viel benutzt.

Baumwollfärberei.

Baumwolle, mit Gerbstoff und basischem Aluminiumsulfat behandelt, giebt matte, bläulichrothe Farben; Zinnbeizen geben ein orangefarbiges Roth, mit Thonerde zusammen ein Scharlachroth [unter Zusatz eines gelben Farbstoffes (Gelbholz)]; Eisenbeizen liefern violettgraue Nüancen, Mischungen mit Thonerdebeize und Zusatz von Blauholz dunkle Purpurfarben.

Baumwolldruck.

Rothholz-Extract wird hier beim Türkischroth-Druck zum Blenden (= Sichtbarmachen) der Thonerdebeize verwendet, ferner in Mischungen zu Modefarben (mit Cachou u. s. w.).

Dunkles Dampfroth für Walzendruck.

9	Liter	Rothholz-Extract von 3° Bé.
1	„	Kreuzbeeren-Extract von 8° Bé.
1,5	„	Rothbeize (Aluminiumacetatlösung)
4,5	kg	Stärke
0,125	„	salpetersaures Kupfer von 50° Bé.
		Dämpfen.

Chrompuce B. H.

11	kg	Stärke
3,5	„	dunkel gebrannte Stärke
26	Liter	Wasser
16	„	Traganth (à 62 g)
32	„	Rothholz-Extract 20° Bé.
4	„	Blauholz-Extract 20° Bé.
3,5	„	salpetersaure Thonerde 15° Bé.
20	„	essigsaure Thonerde 11° Bé.
4,5	„	Oel werden gekocht,

und bei 60° R. werden eingerührt:

1750	g	Kaliumchlorat
7	kg	Würfelcachou, gelöst in
27	Liter	Wasser
8¾	„	Essigsäure 6° Bé.

Dämpfen, chromiren, waschen und Trockenchlor nach Bedarf.

Wollfärberei.

Kaliumbichromatbeize giebt mit Rothholz violettgraue bis bordeauxbraune Färbungen; **Aluminiumsulfat** (6 Proc.) und **Weinstein** (5 Proc.) liefern **bläulichrothe**, durch Zusatz von 1 bis 2 Proc. **Zinnchlorür** und einem gelben Farbstoffe mehr ins **Scharlachrothe** spielende Farben. Auf **Zinnchlorürbeize**, die ein lebhaftes Roth giebt, muß bei Gegenwart von viel **Weinstein** ausgefärbt werden.

Preisbewegungen und Import.

Rothholz-Import von Havre und Hamburg.

Jahr	Tonnen	Preis pro 50 kg Frcs.	Rothholz-Extract fest nach Hamburg	
1868	8 080	24,5—19		
1870	5 400	18 —12		
1874	6 460	16,5—16	1876 . . .	850 Kisten
1878	3 600	13 —11,2	1880 . . .	1 300 „
1880	6 000	18,7—13,7	1885 . . .	1 050 „
1884	4 700	11,2— 9,7	1890 . . .	1 000 „
1886	5 950	13 — 9,7	1894 . . .	1 300 „
1888	2 550	11,5—10	1895 . . .	1 180 „
1890	2 150	15 —10	1896 . . .	1 050 „
1892	3 850	14 —10	1897 . . .	875 „
1893	1 900	11,2— 8,7	1898 . . .	775 „
1894	3 350	11,2— 8		
1895	5 540	10 — 8		
1896	5 270	9,3— 7,8		
1897	1 820	8,4— 7,8		
1898	725 [1])	9,3— 8,1 [1])		

[1]) Diese Zahlen gelten nur für Hamburg.

Farbstoffe, die sich vom Orcin und seinen Derivaten ableiten.

Flechtenfarbstoffe.

Orseille.

Ums Jahr 1300 entdeckte ein Florentiner aus deutschem Geschlecht, Ferro oder Frederigo, bei einer Reise in der Levante, daß verschiedene Flechten als Material zum Färben verwendet werden können. Während des ganzen 14. Jahrhunderts wurde das Verfahren in Florenz geheim gehalten, die daselbst verarbeiteten Flechten wurden zunächst nur an den Küsten Italiens gesammelt. Später, als die Kunst der Orseillefärberei sich überallhin ausdehnte, wurden die Pflanzen hauptsächlich von der Westküste Südamerikas, von Ostindien, Afrika, den Kanarischen und Kapverdischen Inseln bezogen und über Marseille, Havre und London importirt. Die Mengen von Orseilleflechten, welche in den fünfziger und sechziger Jahren des 19. Jahrhunderts zur Verschiffung gelangten, waren sehr beträchtliche, es kam vor, daß z. B. in Havre innerhalb weniger Tage $1^1/_2$ Mill. Pfund Limaflechten anlangten.

Die Flechten wurden nach den Exportplätzen oder nach den Productionsländern benannt. Es waren hauptsächlich Rocellaarten (Krautorseille) und zwar bestanden die Pflanzen aus: Lima, Angola, Mozambique, Zanzibar und Ceylon aus Rocella Montagneï (nach früherer Bestimmung R. fuciformis), ebenso wahrscheinlich diejenigen aus Valparaiso, Benguela, Madagascar und Batavia, während die Flechten von Kap Verde und den Kanarischen Inseln hauptsächlich von Rocella tinctoria herstammten.

Daneben kamen aber auch skandinavische Flechten, Flechten aus den Pyrenäen und den Alpen zur Verwendung, sie gehörten hauptsächlich zur Gattung Variolaria und Lecanora. Ueberhaupt können alle Flechten zum Färben benutzt werden, die Orcin oder einen Abkömmling desselben enthalten, also auch Evernia-, Cladonia-, Ramalina-, Usnea- u. s. w. Arten.

Alle Methoden zur Bereitung von Orseille (Oricello, Archyl, Orchilla) beruhen auf dem Umstande, daß der Farbstoff, das Orceïn, beim Behandeln der Flechten mit Ammoniak und Kalk bei Gegenwart von Luft entwickelt wird. In früheren Zeiten wurde dazu gefaulter Harn benutzt, später Ammoniakflüssigkeit.

Ein älteres Verfahren wird in folgender Weise beschrieben: Die Flechte wird durch Sieben und durch Waschen von anhängendem Sand, Erde, Holztheilchen &c. befreit, sodann unter Mühlsteinen, gewöhnlich unter Wasserzusatz, feingerieben. Der Teig wird in Holzkästen von Muldenform gebracht. Man giebt folgende Größenverhältnisse an: Länge 2 m, Tiefe 0,8 m, Weite unten 0,4 m, oben 0,6 m. Ein solcher Kasten, der mit einem gut schließenden Deckel zu versehen ist, soll 100 kg Flechten und 120 kg Urin fassen. Man rührt die Masse oft um und setzt nach mehreren Tagen (wenn die Fäulniß des Harns resp. die Bildung des Ammoniumcarbonates vollendet ist) 5 kg Aetzkalk zu

(theils um Aetzammoniak frei zu machen, theils weil Kalk ein Extractionsmittel der Chromogene und ein Spaltungsmittel derselben zu Orcin ist). Der empfohlene Zusatz von $^1/_8$ kg Alaun kann wohl nur den Sinn einer Mäßigung der Gährung haben. Es muß, sobald die Gährung lebhaft eintritt, alle halbe Stunde umgerührt werden. Sobald sie sich dem Ende nähert, wird alle 6 oder 12 Stunden gerührt, die ganze Teigmasse aber mehrere Wochen lang noch in der Mulde gelassen. Die pastenförmige Masse wird nach dieser Zeit ausgeschöpft und als solche in den Handel gegeben.

Thillaye[1]) verbessert das Verfahren 1. hinsichtlich des Apparates, indem er vorschlägt, einen hermetisch schließenden, cylindrischen Kasten anzuwenden, der mit einem Rührwerk versehen ist und an dem eine Thür zum Eintragen der Orseille und Herausnehmen derselben angebracht ist, der ferner eine Ausmündungsröhre für entweichendes Ammoniak, das in Wasser aufgefangen wird, und eine zweite Röhre besitzt, durch welche Luft mittelst eines Ventilators oder einer Pumpe eingeführt werden kann, der endlich so eingerichtet ist, daß er durch Dampf von außen etwas erwärmt werden kann. Er giebt 2. hinsichtlich des Verfahrens folgende Vorschriften: 150 kg gemahlene Orseilleflechte werden mit 150 kg Wasser vorher gekocht oder zwei Tage lang macerirt. Zu der feuchten, in den obigen Apparat gebrachten Masse werden zunächst 10 kg Ammoniaklösung von 22° Bé. (ungefähr 20 Proc. Ammoniakgehalt) zugegeben, die Rührvorrichtung wird sechs Stunden lang in Bewegung gesetzt und an den ersten beiden Tagen weder Luft zugeführt noch erwärmt. Vom dritten Tage an wird alle vier Stunden umgerührt und mit jedem Rühren zwei Stunden fortgefahren, neue 10 kg Ammoniak von gleicher Stärke zugegeben, Luft eingeblasen und zeitweise mäßig durch einen Dampfmantel erwärmt. Während der Erwärmung muß stets umgerührt werden. So wird bis zum achten Tage fortgefahren, nun werden nochmals 10 kg Ammoniak wie oben zugegeben und am neunten und zehnten Tage die Bewegung der Masse und die Luftzufuhr fortgesetzt. Die Erwärmung wird nun bis auf 30° getrieben und nicht zu lange auf dieser Temperatur erhalten, endlich, wenn die Orseille für Färberei bestimmt ist, werden etwa 3 Proc. gebrannten Kalkes oder, wenn sie in der Druckerei dienen soll, $^1/_2$ bis 1 Proc. Soda zugesetzt und gut gemischt. Vom 10. bis 15. Tage wird noch mit der Bewegung des Rührapparates fortgefahren, nach dieser Zeit ist die Orseille verkaufsfertig.

Die Verhältnisse der Zusätze sowie die Temperaturen sind übrigens nicht ganz constante, sie müssen sich nach der Beschaffenheit der Flechte richten.

In einigen Fabriken wird die gemahlene Flechte zu Anfang der Operationen mit einer Sodalösung befeuchtet, in der etwa zwei Tausendtheile vom Gewicht der Flechte an Soda enthalten sind. Nachdem sie 12 Stunden hiermit benetzt gelegen, wird erst gekocht und dann mit der Einwirkung von Luft und Ammoniak begonnen.

In Frankreich unterscheidet man unter dieser Orseille en pâte die Orseille de mer (Orseille de canaries oder des îles) von der aus einheimischen

[1]) Thillaye, Polyt. Centralbl. 1854, S. 493.

Flechten gemachten Orseille de terre (Orseille d'Auvergne oder de Lyon). Die erste wird vorgezogen. Die pastenförmige Orseille kommt in mehr blauvioletten oder mehr rothvioletten Nüancen vor, was jedenfalls nur durch größeren oder geringeren Zusatz von Alkalien oder Kalk bedingt wird.

Später wurde öfters vorgeschlagen und versucht, zuerst die Flechtenstoffe zu extrahiren und dann erst die Umwandlung des Orcins in Orceïn vorzunehmen. So empfehlen Chaudois und Martin[1]) das Ausziehen der gemahlenen Flechte mit Wasser. Letzterer kocht sie mit der fünffachen Wassermenge vier bis fünf Stunden lang, seiht die festen Theile von der Flüssigkeit ab, und kocht nochmals so lange aus, bis die Flechten erschöpft sind, filtrirt dann und concentrirt die vereinigten Lösungen auf 10 bis 15° Bé. Der Lösung werden 15 Proc. Ammoniakflüssigkeit von etwa 20 Proc. Ammoniakgehalt zugesetzt und die Mischung sodann der Luft ausgesetzt. Am besten bringt man sie in ein offenes Faß, läßt sie aus dem Hahn desselben, der einer Brause ähnlich gestaltet ist, täglich dreimal auslaufen und pumpt sie in das Faß zurück. Die Entwickelung des Farbstoffs beginnt am zweiten oder dritten Tage und schreitet bis zum vierzigsten oder fünfzigsten Tage fort. Durch Zusatz von etwas Soda wird die Lösung blauer, durch wenig Säure ins Rothe nüancirt.

Diesem Verfahren kann der Vorwurf gemacht werden, daß die Flechtensäuren in Wasser sehr wenig löslich sind und nur kräftigere Lösungen erzielt werden können, nachdem diese Körper theilweise zersetzt wurden. Gaultier de Claubry schlägt darum die Anwendung des Stenhouse'schen Extractionsverfahrens im größeren Maßstabe vor. Die zerschnittene Orseilleflechte soll mit der sechsfachen Wassermenge, worin 5 Proc. Aetzkalk gelöst sind, nur kurze Zeit, höchstens eine Stunde lang, digerirt, die Flüssigkeit abgegossen und mit Salzsäure versetzt werden, wodurch ein Niederschlag entsteht (rohe Lecanorsäure, oder Erythrin, oder Evernsäure), der gesammelt und feucht mit Ammoniak in Orceïn umgewandelt werden soll.

De Luynes[2]) nähert sich den im Laboratorium üblichen Wegen noch mehr dadurch, daß er Orcin im Großen bereitet und dieses erst in Orceïn überführt.

Er giebt an, daß durch Kalk aus der Flechte neben den Säuren ein gelblicher Körper ausgezogen werde, der dem Orcin beigemengt bleibe, und daß sich das letztere in Gegenwart von Kalk und Luft leicht in eine braune harzartige Masse verwandle. Er schreibt daher vor: die Flechten eine Stunde lang mit Wasser zu maceriren, dann mit einer kleinen Menge gelöschten Kalkes zu bestreuen, durchzurühren, nach einer Viertelstunde zu decantiren und den Rückstand auszupressen, und dies Alles ein zweites Mal zu wiederholen. Die Flüssigkeiten sollen rasch filtrirt und mit Salzsäure versetzt werden, die die Flechtensäuren fällt. Diese werden auf einem Tuchfilter ausgewaschen und an der Luft getrocknet, bis die Paste Sprünge zeigt. Nun wird sie mit nicht zu viel gelöschtem Kalk in einen Dampfkessel gebracht und darin bis auf 150° während

---

[1]) Chaudois und Martin, Polyt. Centralbl. 1854, S. 1326. — [2]) De Luynes, Ann. Chem. Pharm. **136**, 72.

zwei Stunden erwärmt. Die Flüssigkeit, worin kohlensaurer Kalk suspendirt ist, soll man ausfließen lassen und von letzterem durch heiße Filtration trennen. Die erkaltende Lösung setzt bald lange, fast farblose Orcinkrystalle ab. Die Umwandlung derselben in Orceïn wird dann mit Ammoniak an der Luft vorgenommen. Das Verfahren von de Luynes hat wohl in der Industrie keine Verwendung gefunden.

Bedford [1]) in Leeds hat sich 1889 einen Apparat für Orseillefabrikation patentiren lassen. In einem aufrecht stehenden Cylinder, in welchem eine Reihe nach unten gerichteter, flacher Tröge sich befinden, zwischen denen ein Rührwerk rotirt, werden Orseilleflechten unter Erwärmen Ammoniakdämpfen und Luft bezw. Sauerstoff ausgesetzt.

Persio oder Cudbear war ein Orseillepräparat, das nur in gelinder Wärme getrocknet, gemahlen und gebeutelt wurde. Der Name soll von Cuthbert Gordon abgeleitet sein, dem Vornamen des Mannes, welcher in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts die Fabrikation des Productes in England oder Schottland in Aufnahme gebracht habe.

Orseillecarmin oder Orseille-Extract. Dieses Präparat wurde früher immer aus der teigförmigen Orseille durch wässerigen Auszug derselben und Eindampfen bei möglichst niedriger Temperatur bereitet, wozu zuweilen Vacuumpfannen, wie sie in der Zuckersiederei dienen, angewandt wurden. Hinsichtlich seiner Färbekraft wird angenommen, daß zwei Pfund Orseillepaste einem Pfund Extract entsprechen.

Echte Orseille nennt man ein Präparat, das Helaine [2]) sich im Jahre 1857 in Frankreich patentiren ließ und das mannigfache Anwendung in der Färberei fand.

Man rührt 1 Thl. käufliche Orseille in einer Kufe mit dem zwanzigfachen Gewicht kochenden Wassers an. Der heißen Lösung wird 1 Thl. einer Lösung von zinnsaurem Ammoniak zugesetzt. (Dies wird nach der Patentbeschreibung erhalten durch Fällen von Zinnchlorid mit Aetzammoniak, Sammeln des Niederschlages auf einem Filter, Abtropfenlassen und Lösen in concentrirtem Aetzammoniak.) Man rührt gut durch, bis die Flüssigkeit nur noch 60° warm ist, und decantirt. Den Niederschlag preßt man aus, bringt ihn mit dem zehnfachen Gewicht heißen Wassers zusammen, decantirt und vereinigt die Flüssigkeit mit der ersten. Es setzt sich ein Niederschlag ab, dieser ist die echte Orseille. Sie wird in der Seidenfärberei vermittelst schwacher Salzsäure, in der Wollfärberei mit Weinsäure gelöst. Die Farben auf Seide widerstehen einer Schönung mit Salzsäure von 1 bis 4° Bé., sind daher echt. Aus der Lösung können durch Zusatz von noch mehr zinnsaurem Ammoniak und einem Baryt- oder Magnesiasalze Lacke gefällt werden, die zum Drucken für Rosenroth dienen sollen.

Französischer Purpur, Pourpre française. Guinon [3]) zieht die Flechten kalt mit Ammoniakflüssigkeit aus. Nachdem sie damit einige Minuten

---

[1]) Bedford, D. R.-P. Nr. 57 612 vom 24. Dec. 1889; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, Ref. 140. — [2]) Helaine, Technologiste, Dec. 1859, S. 126. — [3]) Persoz, Rép. de chimie appliquée, I, p. 189.

in Berührung waren, wird abgeseiht und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird gesammelt und aufs Neue in Ammoniak gelöst. Man setzt die Flüssigkeit in flachen Gefäßen der Luft aus; sobald sie kirschroth geworden ist, erwärmt man auf 70 bis 75°, bis Purpurfarbe eintritt.

Aus dieser Lösung kann nun durch verdünnte Schwefelsäure oder Weinsäure der Farbstoff gefällt werden; dies ist der eigentliche französische Purpur. Die Farbe desselben ist nicht ganz satt violett. Zur Anwendung in der Färberei wird nur in Ammoniak gelöst, die Färbungen sind ein sehr echtes, schönes Purpur (auf Wolle).

Ein anderes Verfahren war: die purpurrothe ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium zu versetzen und einen Kalklack zu erzeugen, der gesammelt und getrocknet als schön violette, feste Masse ebenfalls als französischer Purpur in den Handel kam. Beim Färben wird der Lack in Wasser vertheilt, etwas Oxalsäure oder Schwefelsäure zur Fällung des Kalkes zugesetzt, der Farbstoff aber durch Ammoniakzusatz in Lösung gebracht.

Die Einfuhr von Orseille nach Hamburg betrug:

im Jahre 1885	3860 Ballen
„ „ 1896	500 „
„ „ 1897	750 „
„ „ 1898	670 „

Die verschiedenen, an sich ungefärbten Flechten, die mit Ammoniak an der Luft die violetten Farbstoffe der Orseille bilden, enthalten eine Reihe von eigenthümlichen Flechtensäuren. Es lassen sich dieselben durch Alkalien spalten, und es entstehen als letzte Spaltungsproducte bei der Mehrzahl der untersuchten Säuren Orcin, daneben öfters Orsellinsäure (Orcincarbonsäure), die aber ebenfalls unter CO_2-Abspaltung leicht in Orcin übergeht. In einem Falle bildete neben Orcin auch noch Erythrit einen Bestandtheil eines Flechtenstoffes.

Diese Säuren stellen also ester- oder ätherartige Verbindungen von Orcin, Erythrit u. s. w. vor, für die Farbstoffbildung kommt aber nur das Orcin (und seine Homologen) in Betracht, da es unter dem gleichzeitigen Einfluß von Ammoniak und von Luft in das gefärbte und färbende Orceïn übergeht. Außer dem einfachen Orcin (Methylphendiol 3, 5) entsteht auch aus einigen Flechten das β-Orcin (1, 4-Dimethylphendiol 3, 5), welches ebenfalls mit Luft und Ammoniak in eine rothe Verbindung übergeht, dazu kommt noch das von Hesse genauer untersuchte Physciol.

Orceïn.

Daß Orcin, [Benzolring mit CH_3 oben, OH und OH unten links und rechts], mit Luft und NH_3 eine gefärbte Substanz

liefert, ist zuerst von Robiquet[1]) beobachtet worden; dieser Körper, Orceïn genannt, wurde außer von dem Entdecker von Heeren[2]), Dumas[3]) und Kane[4]) näher untersucht.

Man kann das Orceïn sehr leicht erhalten, wenn man zerriebenes, nicht ganz trockenes Orcin in einem Schälchen unter eine Glasglocke stellt, worunter gleichzeitig ein Gefäß mit starker Ammoniaklösung sich befindet; man nimmt das Product weg, sobald es ganz braun geworden, läßt es etwas an der Luft stehen, löst es dann in Wasser unter Zufügung einiger Tropfen Ammoniak und fällt es aus der Lösung mit Essigsäure.

Auch aus käuflicher Orseille kann es durch Versetzen mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, Auskochen des Rückstandes mit Weingeist, Wiedereindampfen zur Trockne, Waschen mit Wasser zuerst und dann mit Aether, als ein carmoisinrothes Pulver erhalten werden.

Nach Gerhard und Laurent[5]) hat das Orceïn die Zusammensetzung $C_{14}H_7NO_6$.

Liebermann[6]) war der Ansicht, daß aus Orcin mit NH_3 und Luft zwei Farbstoffe gebildet werden: 1. $C_{14}H_{13}NO_4$ nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Orcin}}{2\,C_7H_8O_2} + NH_3 + 3\,O = C_{14}H_{13}NO_4 + 3\,H_2O$$

und 2. der Körper $C_{14}H_{12}N_2O_3$.

In neuerer Zeit ist Orcin von Zulkowski und Peters[7]) untersucht worden. Sie erhielten beim zweimonatlichen Stehenlassen von krystallisirtem Orcin über Ammoniak drei Farbstoffe:

1. Das rothe Orceïn, $C_{28}H_{24}N_2O_7$ ($= 4\,C_7H_8O_2 + 2\,NH_3 + O_6 - 7\,H_2O$), das aus wässerigem Alkohol in mikroskopischen Kryställchen anschießt und ein braunes Pulver darstellt. Die Lösung in Alkohol ist carminroth und wird durch NH_3, Alkalien und Alkalicarbonate blauviolett. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. vom angewandten Orcin.

2. Ein gelber krystallinischer Farbstoff, $C_{21}H_{19}NO_5$ ($= 3\,C_7H_8O_2 + NH_3 - 4\,H_2O$), im Gegensatz zum Orceïn ist er in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether mit gelber Farbe löslich.

3. Ein amorpher, in Alkohol unlöslicher, lackmusartiger Farbstoff.

Rascher, schon im Verlaufe von drei Tagen, erfolgt die Bildung dieser drei Körper, wenn man 100 Thle. krystallisirtes Orcin mit 27,3 Thln. wässerigem NH_3 (von 23 Proc. NH_3) und 1197 Thln. Wasserstoffsuperoxyd von 3 Proc. stehen läßt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit etwas Säure versetzt, wobei Orceïn ungelöst bleibt, während der Körper $C_{21}H_{19}NO_5$ in Lösung geht. Aether entzieht dem Orceïn diese Verbindung vollständig.

---

[1]) Robiquet, Ann. chim. phys. [2] 47, 238. — [2]) Heeren, Schweigger's Journ. f. Chem. 59, 313. — [3]) Dumas, Ann. Chem. Pharm. 27, 145. — [4]) Kane, ibid. 39, 25. — [5]) Gerhard und Laurent, Ann. chim. phys. [3] 24, 315. — [6]) Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 247; 8, 1649. — [7]) Zulkowski und Peters, Monatsh. f. Chem. 11, 227.

Die Flechtensäuren.

In zahlreichen und langwierigen Untersuchungen haben in früheren Zeiten Robiquet, Kane, Heeren, Stenhouse, Schunck, Gerhard und Laurent, Rochleder und Held, Strecker, Lampader, O. Hesse u. A. die Darstellung und die Eigenschaften der verschiedenen Flechtensäuren studirt, in neuerer Zeit haben sich besonders Paternò, Hesse und Zopf mit dieser Materie befaßt, und wir verdanken es diesen Forschern, daß die Flechten, die dem Botaniker ein so wichtiges Gebiet geworden sind, auch dem Chemiker ein interessantes Ausgangsmaterial bedeuten.

O. Hesse hat kürzlich darauf hingewiesen, daß seit 40 Jahren die Verhältnisse in der Lichenologie, was die botanische Seite derselben betrifft, sich wesentlich geändert haben, indem man auf Grund genauerer, auf morphologischer Grundlage beruhender Untersuchungen die Flechten jetzt vielfach anders bestimmt, ganze Familien derselben im System an einen anderen Ort gestellt hat u. s. w.

Sehr interessant dürfte auch für den Nichtbotaniker die Thatsache sein, daß, wie Hesse beobachtet hat, ein und dieselbe Flechte, auf verschiedenem Substrat gewachsen, oft auch verschiedene Säuren enthält.

Was die Gewinnung der Säuren aus den Flechten betrifft, so wurden früher, nach dem Verfahren von Stenhouse, die Pflanzen mit verdünnter Kalkmilch macerirt. Doch genügt dies meistens nicht, auch werden manche Stoffe durch Kalk leicht verändert. Man extrahirt jetzt die Flechten mit wenigen Ausnahmen mit Aether, Benzol, Petroläther oder Chloroform.

Lecanorsäure (Diorsellinsäure), $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$.

Schunck ist der Entdecker dieses Körpers, den er Lecanorin nannte. Er giebt an, ihn in verschiedenen Lecanora- und Variolariaarten gefunden zu haben. Die Variolariaflechten scheinen aber oft verkümmerte Individuen anderer Arten zu sein. Rochleder und Heldt wollen die gleiche, aber von ihnen Lecanorsäure benannte Substanz in Evernia prunastri beobachtet haben. Stenhouse[1]) glaubt, es beruhe diese Angabe auf ungenauer Speciesbestimmung, auch O. Hesse fand in eigentlicher Evernia prunastri nicht Lecanorsäure, sondern stets Evernsäure, während die Lecanorsäure der Rocella tinctoria, z. B. der Cap-vert-Flechte, eigenthümlich ist.

Die Darstellung der Lecanorsäure, die außer aus der genannten Flechte noch in großer Menge aus Rocella canariensis, Roc. portentosa, Parmelia perlata, sowie auch aus Roc. sinensis gewonnen werden kann, erfolgt nach O. Hesse[2]) am besten nach dem von ihm etwas modificirten Verfahren von E. Schunck[3]). Man digerirt die zerschnittene Flechte mit Aether, gießt, nachdem die Einwirkung hinlänglich stattgefunden, ab und destillirt den Aether; es bleibt ein ziemlich reichlicher, weißgrüner, krystallisirter Rückstand

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 68, 57; 125, 353. — [2]) O. Hesse, ibid. 139, 24. — [3]) Schunck, ibid. 54, 264.

(E. Schunck wäscht diesen mit kaltem Aether ab, kocht ihn mit Wasser, wodurch er fast farblos wird, nimmt den Rückstand in heißem Alkohol auf und läßt aus diesem krystallisiren), den O. Hesse in verdünnter Kalkmilch aufnimmt, wodurch eine Lösung erhalten wird, die nach dem Filtriren und Versetzen mit Schwefelsäure die Lecanorsäure ausfallen läßt. Der Niederschlag wird mit Wasser abgewaschen und in heißem Alkohol gelöst, beim Erkalten erhält man die Säure in krystallisirtem Zustande. Wäre sie nach dieser Behandlung nicht vollkommen weiß, so hätte man sie mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Aether zu behandeln, der die schwerer lösliche, färbende Beimengung zurückläßt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung, Wiederaufnehmen des Niederschlages in Alkohol und Krystallisiren wird die Lecanorsäure rein erhalten.

Sie bildet weiße, seidenglänzende, sternförmig gruppirte Krystallnadeln ohne Geschmack und Geruch. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich und bedarf selbst von heißem 2500 Thle. zu ihrer Lösung, sie löst sich bei 15,5° in 150 Thln. 80 proc. Alkohols, und in 15 Thln. siedenden Alkohols dieser Stärke. Zur Lösung in Aether bedarf sie nach E. Schunck bei 15,5° 80 Thle., nach O. Hesse aber bei 20° nur 24 Thle. Die Lösungen der Lecanorsäure röthen Lackmus. Sie schmilzt nach O. Hesse bei 166° zu einer farblosen Flüssigkeit, die aber unter Kohlensäureentwickelung bald zersetzt wird.

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkel purpurrothe Färbung, mit wenig Chlorkalklösung eine blutrothe Färbung; letztere Reaction unterscheidet sie von anderen Flechtensäuren (O. Hesse) [1]. Reducirt in der Hitze ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Wird Lecanorsäure in Barytwasser gelöst und durch die Lösung unmittelbar Kohlensäure geleitet, so erhält man eine neutrale Lösung ihres Barytsalzes unter Abscheidung des überschüssigen Baryts als Carbonat. Die Lecanorsäure ist daher nicht durch Kohlensäure aus dem Barytsalze auszutreiben (Unterschied von Erythrin). Wird aber die Barytlösung mit überschüssigem Barytwasser gekocht, bis in derselben durch Salzsäure kein Niederschlag mehr erfolgt, so bildet sich durch Zersetzung der Lecanorsäure einerseits Baryumcarbonat, andererseits Orsellinsäure, die beim Erkalten der angesäuerten Flüssigkeit auskrystallisirt.

Die Zusammensetzung der Lecanorsäure ist von Schunck [2] und O. Hesse [3] mit den gleichen Resultaten bestimmt worden. Schunck schreibt derselben 2 Mol. Krystallwasser zu, die sie auch bei längerem Verweilen in einer Temperatur von 100° nicht verliere, seine Zahlen stimmen annähernd auf die Formel $C_{16}H_{14}O_7 + 2 H_2O$.

Die Schunck'sche Formel ist von Laurent und Gerhardt [4] und Strecker [5] etwas abgeändert worden. Diese Chemiker schreiben den Körper $C_{16}H_{16}O_8$. Die bei 100° getrocknete Säure hat nach Hesse die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$. Das Moleculargewicht derselben konnte aus der Menge der Kohlensäure, die sie bei der Orcinbildung (s. unten) an Baryt abgiebt, bestimmt werden.

---

[1] O. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 57, 255. — [2] Schunck, Ann. Chem. Pharm. 41, 158; 54, 261. — [3] O. Hesse, ibid. 139, 24. — [4] Laurent u. Gerhardt, Ann. chim. phys. [3] 24, 315. — [5] Strecker, Ann. Chem. Pharm. 68, 113.

Salze. Silbersalz, $C_{16}H_{13}O_7Ag$, weiße Flocken, schwärzt sich bald.

Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}O_7K + H_2O$, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Barytumsalz, $(C_{16}H_{13}O_7)_2Ba + 5H_2O$, kleine, weiße Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Calciumsalz, $(C_{16}H_{13}O_7)_2Ca + 4H_2O$, weißer, flockiger Niederschlag, löslich wie das Barytumsalz.

Kupfersalz, $(C_{16}H_{13}O_7)_2Cu + 2H_2O$, unlöslich in kaltem Wasser.

Bleisalz, $(C_{16}H_{13}O_7)_2Pb + PbH_2O_2$, weiß, amorph.

Dibromlecanorsäure, $C_{16}H_{12}O_7Br_2$. Wird eine ätherische Lecanorsäurelösung in kleinen Portionen mit ätherischer Bromlösung versetzt, bis kein Brom mehr aufgenommen wird, und darauf verdunstet, so erhält man kleine, weiße, in Wasser unlösliche Krystalle, die. bei 100° getrocknet, einen Bromgehalt zeigen, der der Formel $C_{16}H_{12}O_7Br_2$ entspricht, die also Dibromlecanorsäure vorstellen. Kleine Prismen aus Alkohol, Schmelzpunkt 179° (corr.), unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether schwerer löslich als Lecanorsäure.

Tetrabromlecanorsäure, $C_{16}H_{10}O_7Br_4$. Wird beim Versetzen einer ätherischen Lecanorsäurelösung mit überschüssigem Brom erhalten. Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol), Schmelzpunkt 157°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Kocht man Lecanorsäure mit Methylalkohol im Rohre bei 85°, so entsteht, wie schon von Schunck und von Heeren beobachtet wurde, neben Orcin und CO_2: Orsellinsäuremethylester:

$$C_{16}H_{14}O_7 + CH_3OH = \underset{\text{Orsellinsäureester}}{C_7H_7O_2.COO.CH_3} + \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + CO_2,$$

während beim Kochen von Lecanorsäure in Eisessiglösung oder mit Barytwasser Orsellinsäure gebildet wird:

$$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + CO_2 + \underset{\text{Orsellinsäure}}{C_8H_8O_4}.$$

Die Constitution der Lecanorsäure wird vielleicht durch folgende Formel wiedergegeben:

```
         CH3
          |
         / \                OH
        |   |               |
        |   |             /   \
   OH—   \ /  —O—CO—    \       /—CH3
          |               |
         COOH             OH
```

Erythrin (Erythrinsäure), $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$.

Das Erythrin ist von Heeren entdeckt und von Schunck, Stenhouse und namentlich von O. Hesse näher untersucht worden. Auch hier, wie bei Lecanorsäure, bestanden Widersprüche hinsichtlich der Flechtenspecies, worin

Erythrin vorkommt. Heeren giebt Rocella tinctoria und Lecanora tartarea (Parmelia tartarea) als das Material an, worin er Erythrin fand; Schunck nennt seine das Erythrin liefernde Flechte Rocella tinctoria var. fuciformis. Stenhouse glaubt, dieselbe sei die sogenannte Angolaflechte, Rocella Montagneï. O. Hesse's Ansicht stimmte damals zu der von Stenhouse insofern, als er das Erythrin in Rocella fuciformis, in Rocella tinctoria aber stets Lecanorsäure nachgewiesen hat.

Schunck kocht zur Darstellung des Erythrins (von ihm Erythrinsäure genannt) die zerschnittene Flechte mit Wasser aus, aus welchem nach dem Abfiltriren und Erkalten sich das Erythrin abscheidet. Es wird in heißem Weingeist aufgenommen und daraus umkrystallisirt. In der erkalteten wässerigen Lösung bleibt etwas Erythrinbitter (Pikroerythrin) und Orcin gelöst.

O. Hesse änderte seiner Zeit das Verfahren der Darstellung in folgender Weise nach dem Vorgange von Stenhouse ab:

Man digerirt die zerschnittene Flechte nicht zu lange mit Kalkmilch, die Flüssigkeit wird colirt und zu dem klar gelblich abgelaufenen Theile derselben entweder Salzsäure zugesetzt, wodurch ein weißer, gallertartiger Niederschlag erfolgt, oder besser, es wird in diese Lösung Kohlensäure eingeleitet, wodurch kohlensaurer Kalk neben Erythrin ausfällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol übergossen, damit rasch, aber nicht zu hoch erwärmt, die Lösung mit Thierkohle versetzt, rasch filtrirt und mit so viel heißem Wasser vermischt, bis eine bleibende Trübung erfolgt.

Beim Erkalten scheidet sich das Erythrin krystallinisch und ziemlich vollständig ab.

Die Ausfällung des Erythrins durch Kohlensäure ist nur dann nöthig, wenn man sich durch einen Vorversuch in kleinem Maßstabe überzeugt hat, daß in dem Kalkauszuge etwa noch ein anderer Körper vorhanden ist, der durch Kohlensäure nicht abgeschieden wird, aber durch Salzsäure oder Schwefelsäure. Dies könnte durch Beimengung anderer Flechtenarten möglich sein, und in einem solchen Falle sichert die Anwendung der Kohlensäure das reinere Product.

Bei Gelegenheit seiner neuesten Untersuchung über diese Substanz weist O. Hesse [1]) nach, daß die früher als Rocella fuciformis angesprochenen Flechten aus Angola, Mozambique, Sansibar und Madagascar, Lima und Ceylon, jetzt nach Darbishire [2]) als Rocella Montagneï Bél. zu betrachten seien.

Aus solchen Flechten wurde nun durch Extraction mit Aether das Erythrin (neben Oxyrocellsäure) erhalten. Es scheidet sich bei der Extraction in festen Krusten ab, während jene Säure größtentheils gelöst bleibt; zur Reinigung wird es in heißem Eisessig gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation versetzt.

Das Erythrin bildet weiße, aus kleinen krystallinischen, kugelförmig gruppirten Nädelchen bestehende Massen, ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer

---

[1]) O. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 57, 256. — [2]) Darbishire, Pharmakognosie, 5. Aufl.. S. 93.

in Aether, es bedarf 240 Thle. kochenden Wassers zur Lösung, die Lösungen röthen Lackmus (Schunck). Die alkoholische reagirt neutral (O. Hesse). Es schmilzt bei 148° (wasserfrei) zur farblosen Flüssigkeit, ohne beim Erkalten wieder zu erstarren; die geschmolzene Masse fängt bei 200° an sich zu zersetzen. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte Erythrin, Wasser scheidet es daraus wieder ab. In concentrirter, möglichst kalt gehaltener Salpetersäure löst es sich, wobei eine gelbe, in Alkohol lösliche, mit Wasser fällbare Substanz erzeugt wird. Erwärmt sich die salpetersaure Lösung, so tritt unter Entwickelung von salpetriger Säure tiefgreifende Zersetzung ein.

Das so erhaltene Erythrin besitzt 1 Mol. Krystallwasser (nicht $1^1/_2$, wie früher gefunden); seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$ ($+ H_2O$) wiedergegeben. Aus verdünntem heißem Alkohol umkrystallisirt, enthält es ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser.

In alkoholischer Lösung giebt Erythrin mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, mit mehr Eisenchlorid wird sie braunroth.

Bleisalze. 1. $C_{20}H_{20}O_{10}Pb$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Erythrinlösung mit Bleizucker erhalten (Lamparter) [1].

2. $(C_{20}H_{17}O_{10})_2Pb_5$. Aus einer ammoniakalischen Erythrinlösung mit Bleiessig.

3. $(C_{20}H_{19}O_{11})_2Pb_3 + 3H_2O$. Aus einer Lösung von Erythrin in Magnesia mit Bleizucker. Amorph. (Hesse) [2].

Kocht man Erythrin mit Wasser, so entsteht, wie Schunck [3]) fand, Orsellinsäure und Pikroerythrin, während durch Kochen mit Alkoholen Orsellinsäureester neben Pikroerythrin gebildet werden (Heeren, Kane). Dagegen spaltet Kochen mit Kalk, Soda, Alkalien u. dergl. in CO_2, Orcin und Erythrit (Erythroglycin):

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_{20}H_{22}O_{10}} + 2H_2O = \underset{\text{Orcin}}{2C_7H_8O_2} + 2CO_2 + \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}O_4}.$$

Die letzten Spaltungsproducte des Erythrins sind also CO_2, Orcin und Erythrit, $CH_2OH(CH.OH)_2CH_2OH$, als Zwischenproducte sind Pikroerythrin und Orsellinsäure zu betrachten.

Es verdient hier angeführt zu werden, daß O. Hesse [4]) den Umstand der Kohlensäurebildung beim Zerlegen des Erythrins durch wässerigen Aetzbaryt benutzt, um die in einer Flechte enthaltene Erythrinmenge, d. h. also indirect ihren Farbstoffgehalt, zu bestimmen. Man hat dieselbe nach oben angegebener Weise auszuziehen, den Extractrückstand mit überschüssigem Barytwasser zu kochen, den niedergefallenen kohlensauren Baryt zu sammeln, durch Befeuchten mit Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt zu verwandeln und dessen Menge zu bestimmen. 100 Thle. Erythrin entsprechen 110,4 Thln. schwefelsauren Baryts. 2 bis 3 g der fraglichen Flechte sollen hierzu hinreichen.

In einer Limaflechte wurde auf diesem Wege 7,8 Proc. Erythringehalt gefunden. Selbstverständlich darf es sich nur um eine Flechte handeln, die nur

[1]) Lamparter, Ann. Chem. Pharm. 134, 253. — [2]) O. Hesse, ibid. 139, 32. — [3]) Schunck, ibid. 61, 65. — [4]) O. Hesse, ibid. 139, 30.

Erythrin und nicht daneben eine andere Flechtensäure enthält; also taugen hierzu alle die Sorten, die Rocella Montagneï sind (s. oben).

Auf Grund dieser Spaltungsreactionen glaubt O. Hesse das Erythrin als Lecanorylerythrit auffassen zu müssen, also als einen Monolecanorsäureester des Erythrits:

$$CH_2.OH.(CH.OH)_2.CH_2O-\underbrace{CO.C_6H_2CH_3OH.O}_{C_6H_2}-\underbrace{CO.CH_3OH.OH}_{C_6H_2}$$

während es von Lamparter früher als zweifach orsellinsaures Erythrit bezeichnet worden war.

Pikroerythrin = Erythrit-Orsellinsäureester, $C_{12}H_{16}O_7 + 3H_2O$.

Pikroerythrin, Erythrinbitter, von Heeren entdeckt und von R. Kane, der ihm den Namen Amarythrin gab, beschrieben, bildet sich sowohl bei Einwirkung von Alkohol auf Erythrin, als durch den Einfluß von Basen, wie Baryt oder Kalk, auf dasselbe. Nach O. Hesse erhält man es besonders leicht und rein beim mehrstündigen Kochen von Erythrin mit Amylalkohol. Man destillirt, nachdem die Zersetzung des Erythrins erfolgt ist, einen Theil des unzerlegten Amylalkohols ab, gießt die Flüssigkeit in eine Schale und verdampft, wobei in Form ölartiger Tropfen sich Orsellinamylester abscheidet. Man läßt auf 40° C. erkalten, filtrirt durch ein feuchtes Filter und erhält aus dem erkaltenden Filtrat des Pikroerythrin in weißen, vollkommen reinen, seidenglänzenden Prismen. Es reagirt schwach sauer, schmilzt bei 158°, ohne beim Erkalten wieder zu krystallisiren. Die wässerige Lösung desselben wird von Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Aus Wasser umkrystallisirt, enthält das Pikroerythrin 3 Mol. Krystallwasser, verliert dieselben aber schon im Exsiccator und schmilzt dann wasserfrei bei 158°. Das Pikroerythrin bildet sich hier nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{22}O_{10} + C_5H_{12}O = \underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{12}H_{16}O_7} + \underset{\text{Orsellinsäure-Amylester}}{C_8H_7O_4.C_5H_{11}},$$

während sich beim Kochen mit Baryt oder Kalk die Reaction:

$$C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O = C_{12}H_{16}O_7 + \underset{\text{Orsellinsäure}}{C_8H_8O_4}$$

vollzieht, wobei aber ein Ueberschuß von Baryt vermieden werden muß, da Orsellinsäure sonst weiter gespalten wird, ebenso wie Pikroerythrin. Letzteres zerfällt nämlich beim Kochen mit Baryt u. dergl. zu CO_2, Orcin und Erythrit:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}O_4}.$$

Pikroerythrin besäße also die Constitution:

```
            CH3
           /  \
          |    |
   OH—    |    |—OH
           \  /
            |
            CO.O.CH2—(CH.OH)2.CH2.OH
```

β-Erythrin, ?

β-Erythrin wurde von Lamparter[1]) eine von Menschutkin[2]) zuerst aufgefundene Substanz genannt, die er aus einer Valparaisoflechte, die H. v. Mohl als eine verkümmerte Rocella fuciformis bestimmte, dargestellt hat. Diese Verbindung hat alle Eigenschaften des Erythrins, nur liegt ihr Schmelzpunkt zwischen 115 bis 116°, und es wird schon bei dieser Temperatur heftig Kohlensäure entwickelt. Die Elementaranalysen, die Lamparter mit seinem β-Erythrin anstellte, stimmen mit einer von O. Hesse gemachten Analyse seines aus Erythrin entstandenen Productes ganz gut überein (Lamparter erhielt im Mittel zweier Analysen der bei 100° getrockneten Substanz 56,98 Proc. C und 5,72 Proc. H, während das Resultat von O. Hesse 56,7 Proc. C und 5,4 Proc. H ist).

Lamparter giebt dem β-Erythrin die Formel $C_{13}H_{18}O_7$, es wäre hiernach um CH_2 vom Erythrin verschieden. O. Hesse war für $C_{36}H_{30}O_{28}$, d. i. die früher von ihm angenommene Formel des Erythrins. Nach O. Hesse bleibt es dahingestellt, ob der Körper wirklichen Anspruch auf Individualität habe oder nur ein Erythrin sei, das unter dem Einflusse fremder Körper in einigen seiner Eigenschaften modificirt ist.

Orsellinsäure, $C_8H_8O_4 + H_2O$

```
         CH3
        /   \
       |     |
OH—    |     |—OH
        \   /
         |
        COOH
```

Methylphendiol-(3, 5)-Methylsäure, 3, 5-Dioxytoluylsäure.

Die Orsellinsäure ist von Stenhouse[3]) zuerst aus Erythrin durch Kochen mit Barytwasser erhalten worden.

Sie wird nach O. Hesse am zweckmäßigsten in folgender Weise dargestellt.

Die Lösung des Erythrins in Barytwasser wird auf dem Wasserbade allmählich so weit erwärmt, daß sich kohlensaurer Baryt abscheidet. Man zieht von nun an alle zwei Minuten eine Probe der Lösung aus und setzt ihr Salzsäure zu. Sobald der Punkt erreicht ist, daß kein flockiger oder gallertartiger Niederschlag mehr erfolgt, wird die ganze Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, es scheidet sich bei ruhigem Stehenlassen und Erkalten die Orsellinsäure ab, welche aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt werden kann.

Ganz ähnlich kann mit einer neutralen Lösung der Lecanorsäure in Kalkwasser verfahren werden, nur muß auch hier längere Erhitzung vermieden werden, da sonst weitere Zersetzung der Orsellinsäure erfolgt.

Die Bildung der Orsellinsäure resp. des Orsellinsäureesters geht auch vor sich, wenn Erythrin oder Lecanorsäure mit Alkohol oder Amylalkohol

[1]) Lamparter, l. c. — [2]) Menschutkin, Zeitschr. f. Chemie 8, 112. — [3]) Stenhouse, l. c., S. 61.

längere Zeit gekocht werden; von der Bildung dieser Ester wird unten nähere Rede sein.

Die Säure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O aus verdünnter heißer Essigsäure in langen Nadeln oder mit 2 Mol. H_2O in Rhomboedern aus Alkohol. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 176°, sie zerfällt beim Schmelzen unter CO_2-Entwickelung in Orcin. Die Säure ist sehr leicht in Wasser löslich, ebenso in Alkohol, dagegen erst in 4,5 Thln. Aether von 20°. Mit Eisenchlorid giebt sie eine purpurrothe Färbung. Sie färbt sich mit Chlorkalk vorübergehend blauroth und in ammoniakalischer Lösung an der Luft purpurroth (Stenhouse).

Orsellinsäure löst sich leicht in heißem Glycerin und krystallisirt unverändert daraus aus. Aus einer Lösung der Säure in Holzgeist oder Aethylalkohol, in geschlossenem Rohr aufbewahrt, krystallisirt sie unverändert wieder aus, während beim Erhitzen mit Alkoholen sofort Spaltung zu Orcin und CO_2 sich vollzieht. Da nun aber Lecanorsäure unter diesen Verhältnissen die Orsellinsäure bildet, kann man annehmen, daß im Erythrin, das ebenfalls diese Ester mit Alkoholen giebt, der Lecanorsäurerest enthalten ist.

Orsellinsäure-Aethylester, $C_{10}H_{12}O_4$.

Wird Erythrin mit der zehnfachen Menge Alkohols mehrere Stunden lang gekocht, dann der größere Theil des Alkohols abdestillirt, filtrirt (weil einige Unreinigkeiten gewöhnlich vorhanden sind), dann mit dreifachem Volumen kochenden Wassers vermischt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten zur krystallinischen Masse; sie wird auf einem Filter gesammelt, etwas gepreßt und in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers, Zusatz von Wasser und Erkalten scheidet sich der Orsellinäther in kleinen Krystallblättchen ab, die, wenn noch grünlich gefärbt, in heißen Alkohol oder Essigsäure aufgenommen und mit Thierkohle behandelt werden. Aus dieser Lösung scheiden sich sodann die Krystalle rein ab.

Der gleiche Ester wird auch aus Lecanorsäure beim Kochen mit Alkohol erhalten.

Der Orsellinsäureester bildet Säulchen oder dünne Blättchen, löst sich leicht in heißer Essigsäure, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, er schmilzt bei 132° zu einer farblosen, bei 127,5° erstarrenden Flüssigkeit. Der Ester löst sich leicht in Alkalien.

Orsellinsäure-Methylester, $C_9H_{10}O_4$.

Wird nach analogem Verfahren dargestellt. Flache Spieße, in Wasser leichter löslich wie der Aethylester.

Orsellinsäure-Isoamylester, $C_{13}H_{18}O_4$.

Dieser Ester wird nach O. Hesse ebenfalls neben Pikroerythrin aus Erythrin und Amylalkohol leicht erzeugt. Die oben bei Pikroerythrin erwähnten ölartigen, auf ein Filter zu bringenden Tropfen erstarren bald, sie werden

zwischen Fließpapier gepreßt und in Aether gelöst; die ätherische Lösung wird mit Sodalösung geschüttelt, von dieser wieder abgegossen, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und verdunstet. Es scheiden sich Krystalle des Amylesters ab, die weiß, seidenglänzend sind, sich in Aether und Alkohol leicht, in kaltem Wasser nicht, in heißem nur spurweise lösen.

Mit Barytwasser gekocht zerfällt er in Kohlensäure, Orcin und Amylalkohol. Er schmilzt bei 76° zur öligen, bei 68° wieder erstarrenden Flüssigkeit. Bei höherer Erhitzung destillirt er unverändert über.

Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$.

Evernia prunastri ist 1843 zum ersten Male von Rochleder und Held[1]) untersucht worden; sie wollen darin Lecanorsäure gefunden haben.

Stenhouse[2]) entdeckte 1848 in einer in Schottland gewachsenen Evernia prunastri (neben Usninsäure) die Evernsäure; er kam zu der Ansicht, die von Rochleder und Held bei Gießen gesammelte Flechte wäre gar nicht Evernia prunastri gewesen.

Die Darstellung der Evernsäure geschieht nach Stenhouse durch Ausziehen der Flechte mit verdünnter Kalkmilch, Filtriren der Lösung und Versetzen mit Salzsäure, Aufnehmen des Niederschlages mit kochendem, verdünntem Alkohol, oder Trocknen desselben und Ausziehen mit Aether, Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung, Wiederaufnehmen in warmen Alkohol, Behandeln mit Thierkohle, Filtriren und Verdunsten.

O. Hesse[3]) erhielt nach diesem Verfahren aus bei Dresden, Göttingen und Greifswald gesammelter Flechte nur sehr wenig Evernsäure.

Dieser Forscher[4]) untersuchte neuerdings die von Körber in zwei Unterarten zerlegte Evernia prunastri vulgaris und gracilis, die erstere in der Nähe von Stuttgart auf Obstbäumen, Linden, Schwarzdorn gesammelt, die letztere bei Liebenzell (Schwarzwald) auf Fichten. Beide Varietäten gaben das gleiche Resultat.

Der ätherische Auszug der Flechten lieferte nach dem Verdunsten einen grünlichweißen, krystallinischen Rückstand, der, mit wenig heißem Alkohol behandelt, an diesen nur Evernsäure abgab.

Ein Gemenge von Evernsäure mit Usninsäure und Atranorin blieb zurück, es wurde mit Kaliumcarbonat und etwas Wasser behandelt, wobei Evernsäure in das Kaliumsalz überging, nach dem Trocknen wurde dieses durch Auskochen mit Benzol oder Chloroform von Usninsäure und Atranorin befreit. Auf Birken gewachsene Flechten waren frei von Usninsäure. [Evernia prunastri var. thamnodes (von Lärchen aus St. Ulrich in Gröden) enthielten keine Evernsäure. Zopf, Ann. Chem. 297, 297.]

Von Zopf und von Hesse ist ferner auch die Evernsäure neben Ramalsäure, Usninsäure und Atranorin in Ramalina pollinaria aufgefunden worden.

---

[1]) Rochleder u. Held, Ann. Chem. Pharm. 48, 2. — [2]) Stenhouse, ibid. 68, 83. — [3]) O. Hesse, ibid. 117, 298. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 57, 247.

Die Evernsäure wird, aus heißem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, in kleinen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 168 bis 169° erhalten [1]. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heißem Alkohol. Aus der Lösung in Kalilauge scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure evernsaures Kalium in zarten, kleinen Nadeln ab: $C_{17}H_{15}O_7K + H_2O$ (Stenhouse).

Die Zusammensetzung der Evernsäure ist nach Stenhouse $C_{16}H_{16}O_7$, was von Hesse bestätigt wird, sie enthält ein Methoxyl, ist also: $C_{16}H_{13}O_6 . O . CH_3$.

Barymsalz, $(C_{17}H_{15}O_7)_2Ba + H_2O$. Man löst Evernsäure in einem Ueberschuß von Barytwasser und fällt mit Kohlensäure.

Wird Evernsäure mit Alkalien oder Baryt gekocht, so wird CO_2 abgespalten und man erhält Orcin und Everninsäure (Stenhouse), ebenso wird durch Erwärmen von evernsaurem Kali mit Jodäthyl neben Orcin und Kohlensäure Everninsäureester gebildet.

Everninsäure, $C_9H_{10}O_4$.

Die Spaltung der Evernsäure beim Kochen mit Alkalien oder Baryt vollzieht sich quantitativ nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Evernsäure}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Everninsäure}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + CO_2.$$

Kocht man mit Baryt, so scheidet sich Barymcarbonat aus, in Lösung bleibt das Ba-Salz der Everninsäure und Orcin. Aus dem Filtrat fällt Essigsäure die Säure aus, das Orcin wird nach dem Filtriren aus der eingedampften Mutterlauge mit Aether extrahirt [2].

Die Everninsäure wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie bildet benzoësäure-ähnliche Krystalle, die bei 157° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie kaum löslich, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether, weniger leicht in kochendem Benzol. Eisenchlorid fällt die Lösungen violett.

Die Zusammensetzung der Everninsäure wird durch die Formel $C_9H_{10}O_4$ ausgedrückt, und zwar enthält sie ebenfalls ein Methoxyl. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel's Methode wird Orcin gebildet.

Barymsalz, $(C_9H_9O_4)_2Ba + 8H_2O$. Everninsäure wird mit Barytwasser neutralisirt und eingedunstet. Kleine, farblose Nadeln, verlieren das Krystallwasser bei 100°.

Everninsäure-Aethylester, $C_8H_9O_2CO_2C_2H_5$. Entsteht aus dem Kaliumsalz der Evernsäure mit Jodäthyl (nach Stenhouse durch Kochen von Evernsäure mit Alkohol und Kali).

Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 72°, die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Unlöslich in Wasser und Kaliumcarbonat, löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge.

---

[1] Zopf, Ann. Chem. Pharm. 297, 301. — [2] Hesse, ibid. 117, 299.

Ramalsäure, $C_{17}H_{16}O_7$.

Diese mit der Evernsäure isomere Verbindung wurde von Hesse[1]) in **Ramalina pollinaria**, auf Eichen gesammelt, aufgefunden und von Zopf[2]) in derselben Flechtenart, welche auf der Unterseite von Porphyrblöcken bei St. Peter in Gröden gewachsen war, ebenfalls nachgewiesen.

Hesse extrahirt die Flechte mit Aether und benutzt die Eigenschaft des ramalsauren Baryums, sich schwerer mit verdünnter Salzsäure umzusetzen, als das Baryumsalz der Evernsäure, Ramalsäure von der gleichzeitig in der Flechte vorhandenen Evernsäure zu trennen. Das Gemenge der Baryumsalze wird unter Zusatz von sehr verdünnter Salzsäure mit Aether extrahirt, wobei fast nur Evernsäure in Lösung geht. Doch kann man, wie auch Zopf verfährt, die beiden Säuren direct mit Aether trennen, da Ramalsäure darin viel schwerer löslich ist, wie Evernsäure, ferner ist das Kaliumsalz der letzteren in kochendem Alkohol bedeutend leichter löslich, wie dasjenige der Ramalsäure.

Die Ramalsäure erscheint, aus Alkohol umkrystallisirt, in zarten, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 179 bis 180°.

Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, heißem Benzol, Chloroform und Aether, leichter in heißem Alkohol und Eisessig.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Die Ramalsäure hat die Formel: $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6O.CH_3$.

Kaliumsalz, $C_{17}H_{15}O_7K$. Läßt sich durch Digeriren von Ramalsäure mit Kaliumcarbonat darstellen oder durch Schütteln der ätherischen Lösung der Säure mit Pottaschelösung. Wird im ersteren Falle in Form zarter, weißer Nadeln erhalten, im letzteren als dichte, weiße, mikrokrystallinische Fällung.

Ramalsäure spaltet sich beim Kochen mit Baryt in Kohlensäure, Orcin und Everninsäure, gerade so wie Evernsäure.

Die Isomerie der Evernsäure und Ramalsäure dürfte nach Hesse durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

I. CO / COOH; OH—, —$O.CH_3$ / O—, —OH; CH_3 / CH_3

II. CO / COOH; OH—, —OH / O—, —$O.CH_3$; CH_3 / CH_3

[1]) O. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 57, 253. — [2]) Zopf, Ann. Chem. 297, 306.

in welcher die Reste von Everninsäure und Orsellinsäure verschieden condensirt sind. Beide Säuren wären demnach isomere Methyläther der Lecanorsäure.

Barbatinsäure, $C_{22}H_{24}O_8$.

Die Barbatinsäure ist von Stenhouse und Groves[1]) zuerst in Usnea barbata neben Usninsäure aufgefunden worden. O. Hesse[2]) zeigte später, daß diese Säure der ständige Begleiter der Usninsäure in Usnea-Arten ist, er hat dieselbe beispielsweise in Usnea longissima, U. barbata var. florida und dasypoga, U. ceratina, ferner auch in Evernia prunastri und Ramalina pollinaria nachgewiesen. Dagegen enthalten die auf javanischen und ostindischen Chinarinden wachsenden Usnea-Arten keine Barbatinsäure. Stenhouse extrahirt die Säuren mit Kalkmilch, Hesse mit Aether. Der Aetherrückstand besteht hauptsächlich aus Usninsäure und Barbatinsäure, man trennt sie entweder durch Auskochen mit 9 Thln. Ligroïn und 1 Thl. Benzol, wobei Usninsäure fast ganz in Lösung geht, oder indem man die Aetherlösung mit Kaliumbicarbonat schüttelt, worin sich fast nur Barbatinsäure auflöst und als Kaliumsalz zur Abscheidung gelangt. Man löst letzteres zur Reinigung in heißem Wasser, fällt mit Kaliumcarbonat und zersetzt mit Salzsäure.

Die Barbatinsäure wird aus heißem Benzol in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 186° erhalten. Hesse krystallisirt aus heißem Eisessig unter Zusatz von Wasser um.

Die Säure hat, was durch die Analyse der Salze bestätigt wird, die Zusammensetzung $C_{22}H_{24}O_8$ (und nicht, nach Stenhouse, $C_{19}H_{20}O_7$).

Barbatinsäure ist unlöslich in Wasser, mäßig löslich in absolutem Alkohol und Aether, Benzol und Eisessig, reichlich in Chloroform. Chlorkalk färbt nicht, Eisenchlorid dagegen (in Alkohol) purpurviolett.

Kaliumsalz, $2\,C_{22}H_{23}O_8K + 3\,H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in glänzenden, farblosen Blättchen, aus heißem Alkohol in Nadeln.

Barymsalz, $(C_{22}H_{23}O_8)_2Ba + 3\,H_2O$. Wird aus heißer, wässeriger Lösung mit Chlorbaryum in zarten, weißen Nadeln ausgefällt.

Kupfersalz, $(C_{22}H_{23}O_8)_2Cu$. Apfelgrüne, kleine Nadeln, aus einer heißen, wässerigen Lösung des Kaliumsalzes durch Kupfersulfat abgeschieden.

Barbatinsäure-Aethylester, $C_{22}H_{23}O_8C_2H_5$. Wird erhalten durch Erwärmen von barbatinsaurem Kalium mit Jodäthyl im Rohre bei 150°. Farblose Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 132°.

Barbatinsäure geht, wie schon Stenhouse und Groves gefunden, beim Kochen mit Kalkmilch in β-Orcin über unter Abspaltung von Kohlensäure. Das Kochen muß möglichst bei Luftabschluß geschehen, da sich β-Orcin in alkalischer Lösung sehr rasch oxydirt. Es wird durch ein Vacuumfilter in

---

[1]) Stenhouse u. Groves, Ann. Chem. Pharm. 203, 302. — [2]) O. Hesse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 358; Journ. f. prakt. Chem. 57, 237.

die zur Neutralisation nöthige Menge verdünnter Salzsäure filtrirt, dann mit Essigsäure stark sauer gemacht und eingedampft. Das ausgeschiedene β-Orcin wird in 50 Thln. heißen Benzols gelöst, die Lösung filtrirt und eingeengt. Die blaßbraunen Krystalle, die sich ausscheiden, werden zur weiteren Reinigung mit Benzol gewaschen und ein- bis zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Usnea barbata liefert etwa 0,4 Proc. β-Orcin vom Gewichte der Flechte.

Das β-Orcin („Betorcinol" von Stenhouse und Groves) krystallisirt in tetragonalen Krystallen, der Schmelzpunkt liegt bei 163°, der Siedepunkt bei 277 bis 280° (v. Kostanecki). In Wasser ist es weniger löslich als das Orcin.

Mit Hypochloriten giebt β-Orcin eine charakteristische, hell carmoisinrothe Färbung, mit Ammoniak färbt es sich an der Luft sehr rasch lichtroth. Erhitzt man es mit verdünnter Natronlauge und Chloroform, so entsteht eine tiefrothe Färbung mit grüner Fluorescenz (v. Kostanecki).

Stenhouse und Groves haben eine Anzahl Derivate des β-Orcins dargestellt, mit Bromwasser z. B. wird eine Tetrabrom-, mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung eine Dibromverbindung erhalten. Salpetrige Säure liefert ein Mononitroso-β-Orcin.

Die Constitution des β-Orcins ist völlig aufgeklärt worden durch die von v. Kostanecki[1]) ausgeführte Synthese desselben. Man erhält es, wenn man im m-Dinitro-para-Xylol die zwei Nitrogruppen successive durch —OH ersetzt:

CH_3 / NO_2—⬡—NO_2 / CH_3 = CH_3 / NH_2—⬡—NH_2 / CH_3 = CH_3 / OH—⬡—OH / CH_3

m-Dinitro-p-Xylol — β-Orcin, 1,4-Dimethyl-phendiol-3,5.

Atranorin, $C_{19}H_{18}O_8$.

Das Atranorin wurde von Paternò und Oglialoro[2]) in der Flechte Lecanora atra, von Paternò[3]) in Stereocaulon vesuvianum sowie in Cladonia rangiformis aufgefunden und als Atranorsäure bezeichnet. In der Folge wiesen es noch mehrere Forscher in verschiedenen Flechten nach; Zopf[4]) hebt hervor, daß es in den Lichenen sehr verbreitet vorkommt, sowohl in Krusten- als in Strauchflechten und Laubflechten. Auch O. Hesse[5]) fand diese Substanz in Evernia vulpina, E. prunastri, E. furfuracea, Ramalina

[1]) v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2321. — [2]) Paternò und Oglialoro, Gazz. chim. 7, 289. — [3]) Paternò, ibid. 10, 157. — [4]) Zopf, Ann. Chem. 288, 38. — [5]) O. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 57, 280.

pollinaria, Parmelia perlata, P. physodes, Physica stellaris var. adscendens, Xanthoria parietina, Lecanora sordida var. Swartzii u. s. w. (Vergl. die Zusammenstellung der atranorinhaltigen Flechten bei Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 58, 553.)

Hesse nennt die Verbindung Atranorin statt Atranorsäure, da sie die Merkmale einer Säure nicht besitzt.

Die Gewinnung des Atranorins richtet sich nach seinen Begleitern und kann deswegen auf verschiedene Weise geschehen. Will man es aus der gewöhnlichen Cladonia rangiformis darstellen, so extrahirt man nach O. Hesse mit Aether, daraus scheidet sich dann die Hauptmenge sofort ab. Die Aetherlösung wird mit Kaliumbicarbonat gewaschen und etwas eingedunstet, wodurch eine weitere Menge erhalten wird. Nach dem Waschen mit heißem Petroläther wird das Rohproduct aus heißem, mit Petroläther versetztem Benzol oder Chloroform umkrystallisirt.

Schneeweiße, glasglänzende Prismen des rhombischen Systems [1]), der Schmelzpunkt liegt nach Zopf bei 195 bis 197°, nach Hesse bei 187 bis 188°, —191°.

Atranorin ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Petroläther, Aether, Chloroform, Xylol und Eisessig, leicht in kochendem Chloroform und Xylol. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, wird aber durch Kohlensäure ausgefällt, kohlensaure Alkalien lösen es ebenfalls, wenn auch langsam, in Kaliumbicarbonat dagegen ist es unlöslich. Alles Thatsachen, die sich mit den Eigenschaften einer Säure nicht vereinigen lassen.

Die Zusammensetzung des Atranorins entspricht nach Paternò, Hesse und Zopf der Formel $C_{19}H_{18}O_8$; es enthält ein Methoxyl, wie nach Zeisel's Methode ermittelt wurde.

Wird Atranorin mit Wasser eine Stunde lang im Rohre auf 150° erhitzt, so bilden sich nach Paternò zwei Säuren: Atranorinsäure und Atrarsäure [2]); die gleiche Spaltung geht auch beim Kochen von Atranorin mit Baryt vor sich, doch tritt dabei schon etwas β-Orcin auf. Jene beiden Körper nennt O. Hesse, der sie auch beim Erhitzen von Atranorin mit Eisessig im Rohre erhielt: Physciol und Betorcinolcarbonsäuremethylester. Erhitzt man im Rohre mit Alkoholen, so entsteht nach Paternò Hämatomminsäure bezw. Hämatommsäure, nach Hesse sind diese Substanzen aber als die Ester der Hämatommsäure und der Betorcinolcarbonsäure zu betrachten.

Physciol, $C_7H_8O_3$.

(Atranorinsäure von Paternò.)

Wird von der Betorcinolcarbonsäure leicht durch kochendes Wasser, in welchem diese schwer löslich ist, getrennt. Lange, weiße Nadeln (aus Wasser), Schmelzpunkt 104 bis 105°, sublimirt schmilzt es bei 100°. Mit Eisen-

[1]) Lüdecke (bei Zopf), Ann. Chem. 288, 42. — [2]) Paternò, Gazz. chim. 12, 257.

chlorid giebt es eine **blaugrüne** Färbung. Unlöslich in Bicarbonat, wird es von ätzenden und kohlensauren Alkalien gelöst.

Es besitzt die Zusammensetzung $C_7H_8O_3$.

Monoacetylphysciol, $C_7H_7O_2O.C_2H_3O$. Entsteht beim 10stündigen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 85°. Oel. Daneben bilden sich in geringer Menge tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 78°. Das Monoacetylphysciol giebt in alkoholischer Lösung mit **Eisenchlorid** eine **purpurviolette** Färbung.

Kocht man Physciol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so wird eine krystallinische Verbindung erhalten, diese wird beim Kochen mit Wasser zerlegt in ein Oel, das beim Erkalten erstarrt, und einen in zarten, weißen Nadeln sich abscheidenden Körper vom Schmelzpunkt 80 bis 82°, der mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$. **Hesse** nimmt für das **Physciol** die Constitution:

```
          CH3
           |
         /   \
  OH—  |       |  —OH
       |       |
         \   /
           |
          OH
```

an, also eines **Methyldioxyphenols** oder **Methyloxyresorcins** (Methylphloroglucins); der eben beschriebene Körper vom Schmelzpunkt 80 bis 82° wäre dann vielleicht:

```
          CH3
           |
         /   \
  HO—  |       |  O.CO.CH3
       |       |           ?
         \   /
           |
        CO.CH3
```

Betorcinolcarbonsäuremethylester, $C_{10}H_{12}O_4$.

(Atrarsäure von Paternò, Physcianin, Ceratophyllin.)

Diese Verbindung, vom **Physciol** durch kochendes Wasser getrennt, wird aus Essigsäure umkrystallisirt. Glimmerartige Blättchen, vom Schmelzpunkt 140 bis 141°. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, in ätzenden und kohlensauren Alkalien. **Eisenchlorid** färbt **nicht**, wohl aber **Chlorkalk blutroth**.

Hesse[1]) erhielt den Betorcinolcarbonsäureester früher aus Parmelia ceratophylla = P. physodes und nannte ihn damals **Ceratophyllin**.

Kocht man den Ester mit Jodwasserstoffsäure, so spaltet sich CO_2 und

[1]) O. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 119, 365.

Jodmethyl ab, und man erhält schließlich β-Orcin vom Schmelzpunkt 161° [Stenhouse und Groves[1])] (siehe Barbatinsäure) von der Constitution:

CH_3

OH— —OH

CH_3

(p-Xylorcin).

Diese Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}O_4 + HJ = CH_3J + CO_2 + C_8H_8(OH)_2.$$

Der Betorcinolcarbonsäureester verhält sich seinem niederen Homologen, dem Orsellinsäureester, sehr ähnlich und giebt z. B. die gleiche Reaction mit Chlorkalk. Seine Constitution wird durch die Formel:

CH_3

—CO_2CH_3

OH— —OH

CH_3

ausgedrückt.

Hämatommsäureester.

Schon Paternò und Oglialoro erhitzten Atranorin mit Alkohol im Rohre bei 150° und erhielten dabei eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 115° schmolz.

Bei der Wiederholung dieses Versuches bekam Zopf[2]) neben geringen Mengen Harz die „Hämatommsäure" vom Schmelzpunkt 113 bis 114°, ferner wies er nach, daß Atranorin schon beim bloßen Kochen mit Alkohol sich in jene Verbindung überführen läßt. Es wurde diese Hämatommsäure von Zopf in der Flechte Haematomma coccineum aufgefunden, daher der Name, doch scheint es, als ob sich der Ester erst nachträglich gebildet habe durch Aufspaltung des Atranorins (vergl. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. **58**, 556). Erhitzen mit Methylalkohol gab die bei 146 bis 147° schmelzende „Hämatomminsäure", während mit Propylalkohol „Omminsäure" entstand.

Allein schon Zopf war der Meinung, diese Verbindungen könnten möglicher Weise Ester einer von dem Atranorin sich ableitenden Säure sein.

In der That zeigte dann Hesse, daß bei der Zersetzung des Atranorins mit Alkoholen Ester einer Säure, der Hämatommsäure ($C_8H_7O_3CO_2H$) entstehen, daneben aber noch Betorcinolcarbonsäureester.

Hämatommsäure-Methylester, $C_8H_7O_3CO_2CH_3$. Der Ester wird in einer Ausbeute von 51,7 Proc. beim einstündigen Erhitzen von Atranorin im zugeschmolzenen Rohre mit Methylalkohol auf 150° erhalten.

---

[1]) O. Hesse, Ann. Chem. Pharm. **119**, 365. — [2]) Zopf, Ann. Chem. **288**, 43.

Beim Einengen des Alkohols schied sich der Körper in langen, farblosen Nadeln ab, vom Schmelzpunkt 147° (= Hämatomminsäure von Zopf). Er ist leicht löslich in Chloroform und Aether, weniger leicht in Alkohol; kohlensaure und ätzende Alkalien lösen mit gelber Farbe, doch fällt Kohlensäure den Ester wieder aus. Aus der methylalkoholischen Mutterlauge gewinnt man den Betorcinolcarbonsäuremethylester, er krystallisirt beim Verdunsten derselben aus.

Hämatommsäure-Aethylester, $C_8H_7O_3CO_2C_2H_5$. Wird wie der Methylester dargestellt, Ausbeute 50 bis 60 Proc. (= Hämatommsäure von Zopf).

Weiße, feine, seidenglänzende Nadeln, sie schmelzen bei 113 bis 114° (Zopf), 111 bis 112° (Hesse). Leicht löslich in Aether, Chloroform und heißem Alkohol. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Eisenchlorid färbt die Lösung purpurroth bis purpurbraun. Eine Verseifung des Esters scheint nur schwierig zu gelingen; nach 12stündigem Erhitzen mit Eisessig im Rohre bei 150° hatte sich etwas Kohlensäure und Physciol gebildet.

Betorcinolcarbonsäuremethylester wurde neben dem Hämatommsäureäthylester in einer Ausbeute von 38 Proc. erhalten.

Hämatommsäure-Isoamylester, $C_8H_7O_3CO_2C_5H_{11}$. Kleine weiße, concentrisch gruppirte Nadeln; die Verbindung läßt sich vom mitgebildeten Betorcinolcarbonester durch kochendes Wasser, worin der Hämatommsäureester unlöslich ist, trennen. Schmelzpunkt 54°.

Atranorinsäure, $C_{18}H_{18}O_9$.

Die Atranorinsäure wurde von Hesse in reichlicher Menge in einer im December gesammelten Cladonia rangiformis entdeckt (auf dem gleichen Standorte im Frühling und Sommer gefundene Flechten waren frei davon). Man erhält die Säure bisweilen, wenn eine Auflösung von Atranorin in Eisessig, mit Wasser vermischt, in flachen Gefäßen bei 80° verdunstet wird, neben unverändertem Atranorin. Sie läßt sich von letzterem trennen, indem man die ätherische Lösung mit Kaliumbicarbonat ausschüttelt, oder beim Erwärmen des Gemisches mit Alkohol, in welchem Atranorin sich kaum löst.

Die Atranorinsäure krystallisirt aus Weingeist in langen, weißen, spröden Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser, dieses entweicht bei 100° und die Säure schmilzt dann bei 157°. Sie hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_9$.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, ebenso, mit gelber Farbe, in Alkalien und Bicarbonaten. Eisenchlorid färbt dunkel braunroth. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel liefert kein Jodmethyl, dagegen β-Orcin, beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Kohlensäure, Physciol und β-Orcin.

Constitution des Atranorins.

Die Zersetzung des Atranorins zu Physciol und Betorcinolcarbonsäuremethylester beim Kochen mit Wasser oder mit Eisessig vollzieht sich vermuthlich nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{18}O_8 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + C_7H_8O_3 + CH_2O + CO_2.$$

Atranorin — β-Orcinolcarbonester — Physciol

Hierbei entstünde Formaldehyd — wahrscheinlich wird er sogleich polymerisirt —, er konnte aber allerdings nie nachgewiesen werden.

Hesse kommt nun zu folgenden Formeln:

I.

CH_3
$-CO_2CH_3$
$OH-$ $-O-CH_2$ $+ 2H_2O$
CH_3
O
CH_3-
$OH-$ O
$CO-$

Atranorin

CH_3 OH
$-CO_2CH_3$ CH_3-
$=$ $OH-$ $-OH$ $+$ $OH-$ $-OH$ $+ CO_2 + CH_2O.$
CH_3

Betorcinolcarbonsäureester — Physciol — Formaldehyd

II.

CH_3
$-CO_2CH_3$
$OH-$ $-O-CH_2$ $+ CH_3OH$
CH_3
O
CH_3-
$OH-$ O
$CO-$

Atranorin

$$= \text{Betorcinolcarbonsäureester: } CH_3,\ CO_2CH_3,\ OH,\ OH,\ CH_3 \quad = \quad \text{Hämatommsäure-}CH_3\text{-Ester: } O{-}CH_2{-}O,\ CH_3,\ OH,\ CO_2CH_3$$

Betorcinolcarbonsäureester — Hämatommsäure-CH_3-Ester

$$\text{III. Atranorin } (CH_3,\ CO_2CH_3,\ OH,\ O{-}CH_2{-}O{-}[CH_3,\ OH,\ O{-}CO]) + 2H_2O = \text{Atranorinsäure } (CH_3,\ CO_2H,\ OH,\ O{-}CH_2{-}O{-}[CH_3,\ OH,\ OH,\ CO_2H]) + CH_3OH.$$

Atranorin — Atranorinsäure

Im Atranorin wäre also ein β-Lacton anzunehmen[1][2].

Lackmus.

Wenn man die gleichen Flechten, welche mit Ammoniak an der Luft den Orceïn-Farbstoff der Orseille liefern, bei Gegenwart von Ammoniak einer längeren Gährung unter Zuhülfenahme von Pottasche, Kalk u. s. w. unterwirft, so wird der unter dem Namen Lackmus (Tournesol, Litum) bekannte Farbstoff gebildet. Die Fabrikation desselben wird hauptsächlich in Holland

[1]) Diese Constitutionsformeln müssen jedenfalls mit großem Vorbehalt gegeben werden; so ist z. B. die Existenz der β-Lactone noch recht unsicher, ferner fehlt vor Allem der Nachweis von zwei Carboxylen in der Atranorinsäure, von der Abspaltung des Formaldehyds u. s. w. — [2]) Es soll hier nicht mehr weiter auf die übrigen noch bekannten Flechtensäuren eingegangen werden, da ein Zusammenhang mit Orcin oder einem Orcinderivat für die Mehrzahl derselben noch nicht nachgewiesen worden ist. Indessen möge hier noch einmal eine Zusammenstellung der verschiedenen, für Chemiker und Botaniker gleich interessanten neueren Veröffentlichungen von O. Hesse und von Zopf Platz finden. O. Hesse: Journ. f. prakt. Chem. 57, 232, 409; 58, 465; Ann. Chem. 284, 191. Zopf: Ann. Chem. 284, 107; 288, 38; 295, 222; 297, 271; 300, 322.

betrieben, wozu man Rocella-, Lecanora- und Variolaria-Arten, die theils in Skandinavien, theils am Mittelmeere gesammelt werden, benutzt.

Die gemahlenen Flechten werden mit kohlensaurem Ammoniak (früher mit gefaultem Harn), Pottasche und Kalk verrührt, es vollzieht sich dann eine Gährung, die Farbe der Mischung wird zuerst violett, nach zwei bis drei Wochen blau, während dieser Zeit wird hin und wieder eine neue Quantität Ammoniak (oder Harn) hinzugefügt, schließlich wird mit gemahlener Kreide und Gyps durchgearbeitet und die abgepreßte Masse, in Würfel geformt, an der Luft getrocknet.

Der Lackmusfarbstoff ist in freiem Zustande roth, seine Salze sind blau. Wässerige Auszüge des Lackmus schimmeln rasch; in verschlossenen Flaschen aufbewahrt, entfärben sie sich, an der Luft werden sie wieder blau.

Mit der Untersuchung des Lackmus haben sich hauptsächlich Kane, Gelis, de Luynes und Wartha beschäftigt.

Kane[1]) hat aus Lackmus drei bis vier verschiedene Farbstoffe isolirt. Er behandelte denselben mit kochendem Alkohol, dabei gehen Erythroleïn und Erythrolitmin in Lösung. Ersteres ist in Aether löslich, stellt eine halbfeste, rothe Masse vor, die sich in Ammoniak mit purpurrother Farbe löst, letzteres bildet dunkelrothe, krystallinische Körner, es ist in Ammoniak mit blauer Farbe löslich.

Das in Alkohol unlösliche Azolitmin ist die wichtigste Verbindung des Lackmus, es enthält Stickstoff, ist in Wasser löslich und giebt mit Ammoniak und Alkalien blaue Auflösungen. Es stellt ein dunkel rothbraunes, amorphes Pulver vor. Im Lackmus ist es, ebenso wie die erstgenannten Körper, an Kalium, Kalk und NH_3 gebunden.

Nach de Luynes[2]) läßt sich der Lackmusfarbstoff direct aus Orcin rein darstellen, wenn man dieses vier bis fünf Tage lang mit 1 Thl. Ammoniak, 5 Thln. Wasser und 25 Thln. Soda (kryst.) bei 60 bis 80° digerirt. Aus der blauvioletten Lösung fällt HCl den Farbstoff. Er ist wenig in Wasser, in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich, in Aether mit gelber und in Alkohol mit blauer Farbe.

Wartha[3]) extrahirte aus Lackmus mit kaltem Alkohol einen gegen Säuren indifferenten rothen Farbstoff, dann mit Wasser das „Lackmusblau"; diesem wird mit absolutem Alkohol und etwas Essigsäure ein scharlachrother Farbstoff entzogen, der sich mit Ammoniak purpurroth färbt. Der reine, gegen Alkalien höchst empfindliche Lackmusfarbstoff bleibt jetzt als braunes Pulver zurück, er ist in Wasser mit röthlichbrauner Farbe löslich. Uebrigens hat Wartha in einigen Lackmussorten Indigo aufgefunden, vermuthlich war derselbe absichtlich zugesetzt worden.

H. Vogel[4]) hat das Absorptionsspectrum der Lackmusfarbstoffe untersucht; man extrahirt dieselben nach dem Ansäuern mit Fuselöl oder Aether.

---

[1]) Kane, Ann. Chem. Pharm. 39, 25. — [2]) de Luynes, Jahresber. 1864, S. 551. — [3]) Wartha, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 217. — [4]) H. Vogel, Praktische Spectralanalyse 1877, S. 269.

Die gelbe Aetherlösung löscht die linke Seite des Spectrums aus bis $D \, ^1/_2 \, E$, nach Zugabe eines Tropfens NH_3 wird ein Absorptionsstreifen gebildet, der, von d an intensiv ansetzend, allmählich nach E hin abnimmt. Schüttelt man mit Wasser, so wird der Farbstoff davon aufgenommen, und die blaue Flüssigkeit zeigt einen Absorptionsstreifen bei D.

Außer als Indicator für Säuren und Alkalien findet Lackmus hin und wieder zum Bläuen von Wäsche und zum Färben von Wein Verwendung.

Tournesollappen (Tournesol en drapeaux). Mit dem Safte zweier südeuropäischen, bei Nimes (in Grand-Gallargues) in Frankreich cultivirten Euphorbiaceen: Chrozophera tinctoria und Croton tinctorium, wurden früher grobe Leinwandlappen getränkt; den Dämpfen von Ammoniak (aus gefaultem, mit Kalk versetztem Harn bereitet) ausgesetzt, wurde darauf ein blauer Farbstoff entwickelt. Das Tränken mit dem Pflanzensafte und das Behandeln mit NH_3 wurde noch einmal wiederholt; diese mit Farbstoff imprägnirten Tücher bildeten die Tournesollappen, die früher von den Holländern zum Färben des Käses verwendet wurden. Indessen ist nichts darüber bekannt, ob dieser Farbstoff in irgend einer Beziehung zu den Flechtenfarbstoffen (Lackmus) steht [1]).

Anwendung der Orseille in der Färberei.

Orseille wird hauptsächlich zum Färben von Wolle und Seide benutzt, seltener zum Baumwolldruck. Zwar giebt Orceïn mit Kalk und Schwermetallen gefärbte, schwer lösliche Lacke, dennoch kann es nicht als wirklicher Beizenfarbstoff betrachtet werden [2]).

Orseille färbt Wolle und Seide direct an in neutralem, schwach saurem oder schwach alkalischem, kochendem Bade; je nach dem zur Verwendung gelangenden Präparate erhält man rein rothe bis violette Farben, durch Zusatz von gelben, rothen oder blauen Farbstoffen kann man beliebig nüanciren. Die Orseillefarben sind schön und voll und egalisiren gut, doch sind sie nicht besonders lichtecht. Die schönsten Resultate erzielte man bei der Anwendung von Französisch-Purpur; damit konnte auch, in essigsaurer Lösung, auf Kattun und Albumin gedruckt werden.

Zum Beizen der Wolle für Orseille wurde mit Zinnsalz und Weinstein oder mit Alaun angesotten, besonders auch für Wolldruck wurden diese Beizen benutzt.

---

[1]) Nach Schützenberger, l. c., S. 377. — [2]) Spence, Polytechn. Centralbl. 1859, S. 411.

Farbstoffe der Indenreihe.

Die Farbstoffe der Cochenille und ähnlicher Insecten.

Die Cochenille (Cochenille, cochineal, coccionella) besteht aus den getödteten, getrockneten Weibchen einer in Mexico und Centralamerika einheimischen, aber auch an mehreren anderen Orten erfolgreich cultivirten Schildlausart, Coccus cacti. Das Thier lebt auf verschiedenen Arten der Gattung Opuntia, namentlich auf Opuntia decumana, der sogenannten Nopalpflanze, ferner Op. cactus, Op. tucca, Op. monacantha.

Der Nopal oder die Fackeldistel wächst theils wild, theils wird er angebaut. Es ist eine fette, aus aufrecht stehenden Gliedern bestehende Pflanze von länglich eiförmiger Gestalt, abgeplattet und mit wenigen, bürstenförmig vereinigten Stacheln besetzt. Er erreicht eine Höhe von 2 bis 3 m. Die Blumen sind klein, gelblich oder röthlich gefärbt und mit langen Staubfäden versehen. Die Früchte sind röthlich, feigenähnlich, mit vielen kleinen Stacheln besetzt.

Die Weibchen der Cochenille-Schildlaus werden kurz vor der Zeit des Eierlegens gesammelt und getödtet, oder es geschieht dies mit den für die Zucht bestimmten, nachdem sie Eier gelegt haben. Das Tödten wird in Mexico von den kleineren Cochenillezüchtern durch Eintauchen der in einen Sack gebrachten Thierchen in heißes Wasser ausgeführt, auf den größeren Cochenilleplantagen jedoch häufiger durch Einstellen der in geschlossene Körbe gefüllten Thiere in stark geheizte Räume, z. B. Backöfen. Sowohl die Periode, in welcher die Thiere gesammelt werden, als auch die Art der Tödtung hat Einfluß auf das Aussehen der Cochenille. Zur Zeit der Eierausscheidung bildet sich an der Bauchseite des Thierchens ein grauer, flockiger Staub, der die Eier einhüllt. Die zu dieser Zeit durch trockene Hitze getödteten Thierchen sind von beiden Seiten convex und haben eine silbergraue Farbe, man nennt diese Cochenille Jaspeada. Durch Eintauchen in heißes Wasser wird etwas Farbstoff ausgezogen, der sich beim Trocknen auf der Oberfläche des Thierchens abscheidet und ihm eine braunrothe Farbe giebt, diese Sorte heißt Renegrida, oder im Englischen „foxy" (fuchsig). Nach der Absonderung der Eier sollen die zur Zucht bestimmten Schildläuse von den Landwirthen durch Blasen von dem grauen Staube (der, wie Warren de la Rue meinte, nur aus Excrementen des Thieres besteht) befreit werden, da man ihn der Entwickelung der Jungen für nachtheilig hält. Nach dem Auskriechen der Jungen werden die Weibchen gesammelt und getödtet, sie haben eine schwarze Farbe (Negra) und schalige Form. Es ist irrig, wenn man glaubt, aus der Farbe der Cochenille auf ihre Güte schließen zu können.

Man unterscheidet in Mexico grana fina oder grana mesteque (domestica?), die größeren in den Nopalplantagen gezüchteten Thiere, und grana silvestra, die wilde Cochenille, die minder geschätzt ist; die sogenannte granilla scheint solche wilde Cochenille zu sein.

Eine Nopalpflanzung von 1 ha liefert ungefähr 300 kg Cochenille; 140000 Insecten geben 1 kg trockene Cochenille.

Man reinigt die in Suronen [1]) aus Mexico, Honduras, Lima u. s. w. nach Europa gebrachte Cochenille in den Seehäfen, die den Zwischenhandel betreiben, so namentlich in London, durch Sieben. Die sogenannten Garblings sind die aus Trümmern der Thierchen bestehenden abgesiebten Theile.

Die besten Cochenillesorten sind Honduras-Cochenille, und zwar:

1. Schwarze oder Zacatill-Cochenille, schwärzlich, rothbraun, glänzend.

2. Silberfarbene Cochenille, hat einen weißlichen, seidenglänzenden Ueberzug auf der ganzen Oberfläche.

Die scheiben- und herzförmigen Theile des Cactus scheinen von einem dichten Schimmel überzogen zu sein, ebenso wie die Cochenille-Weibchen, dieser Schimmel aber besteht aus in Benzol fast vollkommen löslichen Wachsfäden. Ebenso sind die Cocons, aus denen die männlichen Insecten ausgeschlüpft sind, fast ganz aus diesem Wachs gearbeitet.

Das in der Cochenille befindliche Wachs ist von Liebermann [2]) genau untersucht worden. Er nennt es Coccerin, $C_{30}H_{60}(C_{31}H_{61}O_3)_2$ (durch Extraction der Insecten mit Benzol isolirt), vom Schmelzpunkt 106°; durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es verseift zu Coccerylalkohol, $C_{30}H_{62}O_2$, und Coccerylsäure oder Coccerinsäure, $C_{31}H_{62}O_3$. Der Alkohol liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Pentadecylsäure, dieselbe Säure entsteht auch bei der Oxydation des Coccerylalkohols. Außerdem wurde von Liebermann in der Cochenille noch Myristin nachgewiesen.

Schon lange vor der Entdeckung Amerikas wurde die Cochenille in Mexico von den Eingeborenen benutzt und gezüchtet. 1525 gab Lopez de Gomara und 1692 Plumier eine Beschreibung des Insectes, doch wurde die Cochenille noch lange Zeit für ein vegetabilisches Product angesehen, bis endlich 1729 die Berichte über die Reise des Holländers Ruuscher nach Mexico diese irrthümliche Ansicht beseitigten. Mexico besaß lange Zeit das Monopol in der Cochenillezucht, es wurde dieselbe hauptsächlich in den Provinzen Tlascala, Oaxaca, Guatemala und Honduras betrieben. Die spanische Flotte brachte jährlich 2000 bis 3000 Seronen Cochenille jedem einzelnen der Großkaufleute in Amsterdam. 1835 betrug die Einfuhr von Cochenille nach Europa 880 000 Pfund im Werthe von ungefähr 150 000 Frcs.

Die Einfuhr von Cochenille nach Hamburg betrug:

im Jahre 1885	1030	Seronen
„ „ 1896	1200	„
„ „ 1897	750	„
„ „ 1898	940	„

Im Jahre 1830 wurde die Cochenillecultur nach den Canarischen Inseln, nach Spanien, Algerien, Java u. s. w. verpflanzt. Die Canarien-Cochenille, die aus Cadix über Marseille in den Handel

[1]) Suronen oder Seronen sind mit Binsen oder Leder bedeckte Säcke von 75 bis 80 kg. — [2]) Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1969; 19, 328; 20, 959.

kam, war theurer als die mexicanische, die Java-Sorte dagegen war von geringerem Werth.

Die erste Analyse von Cochenille stammt von John[1]) her, der 50 Proc. Farbstoff und 10 Proc. Wachs gefunden haben will.

Analyse von John:

Rother Farbstoff (Coccusroth) und Wasser . . .	50,0
Thierleim	10,5
Thierschleim	14,0
Wachsartiges Fett	10,0
Häutige Theile	14,0
Chlorkalium, Chlorammonium, phosphorsaure Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd	1,5
	100,0

Ebenso giebt Mène[2]) den Gehalt an Farbstoff in verschiedenen Cochenillesorten viel zu hoch an.

Nach Liebermann[3]) erhält man nach erschöpfender Extraction von guter Silbercochenille mit Wasser einen Bleilack, aus welchem sich der Maximalgehalt an Farbstoff etwa zu 14 Proc. vom Gewichte der Cochenille berechnen läßt, doch da solcher aus der Bleiverbindung gewonnene Farbstoff immer noch unrein ist, so dürfte der durchschnittliche Gehalt der Cochenille an reinem Farbstoff ungefähr 9 bis 10 Proc. betragen.

Die technischen Präparate aus der Cochenille. Dieselben sind nur geringeren Theiles solche, die in der Färberei oder im Zeugdruck angewandt werden; der Carmin, die Carminlacke sind z. B. nur als Malerfarben zu Anstrichen u. s. w. brauchbar, finden aber als solche noch heute ausgedehnte Verwendung.

Carmin.

Carmin, die feurigste hochrothe Farbe, die man früher kannte, ist als mehr oder minder reine Carminsäure zu betrachten, da neben Farbstoff nur sehr wenig thierische, stickstoffhaltige Substanz und zuweilen etwas Thonerde darin enthalten ist. Die Darstellung desselben beruht auf der Wahrnehmung, daß klare, wässerige Cochenilleabkochungen unter Zusatz geringer Mengen saurer oder salzartiger Körper bei längerem Stehen sich unter Ausscheidung höchst fein vertheilten Farbstoffes trüben. In einer solchen Abkochung, die beim Vermischen mit einer größeren Menge Alaunlösung klar bleibt, zeigt sich nach Zusatz von ganz wenig Alaun nach einiger Zeit eine rothe Abscheidung. Es scheint, daß andere Salze, wie Salpeter oder oxalsaure Salze, eine ähnliche Wirkung hervorbringen.

Einige alte Vorschriften zur Carminbereitung sind: 1/2 Pfund Cochenille wird mit 18 Pfund weichem Wasser gekocht, der kochenden Flüssigkeit 1 Loth

[1]) John, Tableaux chimiques du règne animal. — [2]) Mène, Compt. rend. 68, 666. — [3]) Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1969.

gepulverter Alaun zugesetzt, noch ganz kurze Zeit gekocht, darauf filtrirt; das Filtrat wird in flache Schalen gefüllt und ruhig hingestellt, wobei sich nach zwei bis drei Tagen Carmin ausscheidet. Die Flüssigkeit wird abgehoben, der Niederschlag gesammelt; erstere giebt, nochmals längere Zeit ruhig gestellt, einen neuen Niederschlag von geringerer Qualität. Ausbeute 1 bis 2 Loth.

Aehnlich ist folgende Vorschrift: Man kocht $^1/_2$ Pfund gepulverter Cochenille mit 8 Pfund weichem Wasser, setzt 1 Loth Weinstein nach mehrminutlichem Fortsetzen des Kochens, sodann $1^1/_2$ Loth gepulverten Alaun dazu, filtrirt und gießt in flache Gefäße zum Absetzen des Carmins.

Der in früheren Zeiten seiner Schönheit wegen berühmte Carmin der Madame Cenette soll auf folgende Art erzeugt worden sein. 2 Pfund gepulverte Cochenille werden in wenigstens der 25fachen Menge weichen Flußwassers zwei Stunden lang in einem Kupferkessel gekocht, sodann 6 Loth Salpeter und etwas später 8 Loth Sauerkleesalz zugesetzt, man siedet noch 10 Minuten, nimmt den Kessel vom Feuer, läßt 4 Stunden ruhig stehen und hebt die klare Flüssigkeit mit Hebern in flache Schalen, die man einige Wochen lang stehen läßt. Es bildet sich am Boden und an den Wänden ein feiner Niederschlag von Carmin, auf der Oberfläche aber eine Schimmelhaut, die mit einem Fischbein sorgfältig entfernt wird. Die Flüssigkeit wird mit Hebern abgezogen, der Carmin, in der Schale bleibend, im Schatten getrocknet.

Liebermann [1]) hat einen sehr schönen (als „Carminnakarat“ bezeichnetes Muster) Carmin genau untersucht. Er bestand aus Stücken, die sich zu einem trockenen, sehr leichten, unfühlbaren Pulver zerreiben ließen. Durch Trocknen bei 100°, wobei 17 Proc. Wasser entwichen, verlor er an Feuer und gewann dieses beim Erkalten nur theilweise wieder. Der getrocknete Carmin enthielt 3,7 Proc. Stickstoff, größtentheils in Form organischer Verbindungen (Proteïnsubstanzen, Schmelzen mit KOH erzeugt Indolgeruch).

Die weiße Asche dieses Carmins wurde analysirt [2]):

	im Mittel	
SnO_2	0,67	Proc.
Al_2O_3	43,09	„
CaO	44,85	„
MgO	1,02	„
Na_2O	3,23	„
K_2O	3,56	„
P_2O_5	3,20	„
	99,62	Proc.

Es wurden noch Spuren von Zinn und Kupfer gefunden, diese stammen wahrscheinlich aus den Gefäßen, in denen die Cochenille ursprünglich abgekocht wurde.

Dieser Carmin besaß demnach folgende Zusammensetzung (den Stickstoff

[1]) Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1971. — [2]) Eine solche Analyse ist auch von Lafar ausgeführt worden (Journ. f. prakt. Chem. 43, 130), sowie von Feitler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 136).

als solchen proteïnartigen Substanzen zugehörig angenommen, die im Mittel etwa 15 Proc. Stickstoff enthalten):

Wasser	17 Proc.
Stickstoffhaltige Substanzen . . .	20 „
Asche	7 „
Farbstoff	56 „
Wachs	Spuren

Liebermann bezeichnet deswegen Carmin als eine Thonerdekalk-proteïnverbindung des Carminfarbstoffes. Kalk und Thonerde gehen in die ammoniakalische Lösung über und lassen sich z. B. durch Ammonium-oxalat nicht ausfällen; Säuren fällen einen Lack des Farbstoffes, erst Erwärmen mit Mineralsäuren macht diesen frei.

Carminlack (Florentiner-, Wiener-, Pariser-, Venetianer-, Münchener-Kugellack; Neuroth, Carmoisinroth, auch Groseille- und Ponceau-Laque) ist eine Verbindung des Cochenillefarbstoffes und anderer aus einer Cochenille-Abkochung niedergerissener Theile mit Thonerdehydrat. Es dienen zu dessen Herstellung theils frische, wässerige Abkochungen von Cochenille, theils solche, aus welchen sich der Carmin schon abgesetzt hat. Die Fällung geschieht durch Zufügen von Alaunlösung und nach dieser von kohlensaurem Natron; die Thonerde reißt den Farbstoff mit sich nieder. Bei diesem Verfahren fällt das zuerst niedergeschlagene tiefer roth, das spätere blasser aus, und man kann auf diese Weise Abstufungen der Nüancen erzielen. Durch Zinnchloridzusatz neben Alaun zieht sich die Farbe der Fällungen mehr ins Scharlachrothe, während diejenige der mit Alaun allein erzeugten carmoisinroth, etwas ins Violette spielend, wird.

Die Verhältnisse zur Darstellung eines Carminlackes sind: 1 Thl. zerriebene Cochenille, 1 Thl. Alaun und 30 Thle. Wasser werden gekocht und während des Kochens noch 1 bis 2 Thle. Alaun zugefügt, die Flüssigkeit wird durch ein Tuch gegossen und in kleinen Portionen mit Sodalösung unter Umrühren versetzt, bis ein hinlänglich voluminöser, doch nicht zu blasser Niederschlag erfolgt ist. Dieser wird durch Filtriren getrennt, gepreßt und langsam getrocknet. In der Flüssigkeit läßt sich aufs Neue eine blassere Fällung durch Sodalösung hervorbringen.

Präparirte Cochenille oder ammoniakalische Cochenille (cochenille ammoniacale) heißt ein früher in der Färberei anstatt der Cochenille vielfach gebrauchtes Präparat, das durch Einwirkung von Ammoniak auf gepulverte Cochenille entsteht.

Es wird 1 Gewthl. fein gepulverte Cochenille mit 3 Gewthln. starker Ammoniakflüssigkeit allmählich übergossen und stets umgerührt, bis das Ganze eine breiige Masse darstellt, dann gut verschlossen, ungefähr einen Monat bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und nach dieser Zeit in einem Kessel so lange erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Die dickbreiige Masse wird nun auf Zeugstücke in dicker Schicht gestrichen und getrocknet. Die Masse wird sodann zerbröckelt in den Handel gegeben.

Weniger sicher und weniger angewendet ist das Verfahren, Cochenillepulver unter stetem Bewegen mit trockenem Ammoniakgas zusammenzubringen.

Die nach ersterem Verfahren mit Ammoniaklösung bereitete Cochenille kommt manchmal auch in Form einer dicklichen Paste vor.

Die ammoniakalische Cochenille soll beim Färben mehr ausgeben als die gewöhnliche wässerige Abkochung; sie dient namentlich für Rosa und Carmoisin, nicht für Ponceau.

Schützenberger nahm an, daß sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cochenille Amide der Carminsäure und Oxycarminsäure bilden, eine Ansicht, die er unter Anderem darauf stützt, daß der Cochenillefarbstoff bei dieser Behandlung in einen violetten Körper umgewandelt werde, aus der er nicht mehr durch Säuren in den rothen Farbstoff zurückgeführt werden könne.

Carminsäure.

Die erste Untersuchung des Cochenillefarbstoffes ist 1818 von Pelletier und Caventon[1]) in einer vor der französischen Akademie gelesenen Abhandlung veröffentlicht worden.

Pelletier und Caventon zogen aus der Cochenille zuerst mit Aether die fetten Substanzen aus, sodann mit Alkohol die Hauptmasse des Farbstoffes, den sie durch Versetzen mit Aether, worin noch Fett gelöst blieb, während der Farbstoff gefällt wurde, reinigten. Er enthielt nicht unwesentliche Mengen von Stickstoff. Der Farbstoff wurde von ihnen „Carmine" genannt. 1832 berichtete Pelletier[2]) über die Analyse der von ihm und Caventon dargestellten Substanz, diese enthielt noch Stickstoff: $C_{16}H_{13}NO_{10}$. 1844 wurde der Farbstoff von Preißer[3]) bearbeitet; das Wichtigste an seinen Ergebnissen war, daß sich Cochenille durch Schwefelwasserstoff (beim Zersetzen des Bleilackes mit H_2S) zu einer farblosen Leukoverbindung reduciren lasse. Er wollte diese Carmin genannt wissen, im Gegensatz zum Farbstoff Carmeïn.

Allein schon Arppe[4]) konnte bei der Wiederholung der Preißer'schen Versuche diese Leukoverbindung nicht erhalten und Warren de la Rue[5]) zeigte in einer sehr genauen Arbeit, daß Preißer sich getäuscht haben müsse. Dieser Forscher wies vor Allem auch darauf hin, daß der von Pelletier gefundene Stickstoffgehalt des Cochenillefarbstoffs lediglich auf Beimengungen zurückgeführt werden muß, die ihn neben Wachs- und Fettarten begleiten.

Warren de la Rue hat zuerst den Farbstoff rein dargestellt und Carminsäure genannt. Als das beste Verfahren, dieselbe zu gewinnen, giebt er das nachfolgende an. Er fand, daß größere Mengen Cochenille bessere Resultate geben als kleinere. Es werden 3 Pfund Cochenille zerrieben und mit 60 Liter destillirtem Wasser etwa 20 Minuten lang gekocht, der Absud wird durch ein Tuch gegossen, und, nachdem er eine Viertelstunde ruhig gestanden, decantirt. Zu der noch heißen, klaren Lösung wird eine Lösung von Bleizucker

[1]) Pelletier u. Caventon, Ann. chim. phys. [2] 8, 250. — [2]) Pelletier, ibid. [2] 8, 250. — [3]) Preißer, Ann. Chem. Pharm. 52, 375; Journ. pharm. chim. [3] 5, 191. — [4]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 55, 101. — [5]) Warren de la Rue, ibid. 64, 1.

in essigsaurem Wasser, die auf 6 Gewthle. Bleizucker 1 Gewthl. starker Essigsäure enthält, zugefügt, und der Bleilack, welcher sehr voluminös ist, mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Quecksilberchlorid nur noch schwach opalisirt. Sodann wird er in destillirtem Wasser suspendirt und durch einen starken Strom von Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff muß so lange fortgesetzt werden, als man noch bemerkt, daß die rothe Lösung über dem Niederschlage bei längerem Stehen entfärbt wird. Nach vollständiger Zersetzung des Bleilackes wird filtrirt, das Filtrat zur Syrupdicke verdampft und bei einer 38° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Warren de la Rue löst die so erhaltene rohe Säure in Wasser, fällt mit Bleizuckerlösung und wäscht aus wie oben; etwa drei Viertel des Niederschlages vertheilt er in Wasser und zerlegt diesen Theil mit Schwefelwasserstoff, filtrirt die Lösung ab, dampft zur Syrupconsistenz ein und trocknet vollends bei niedriger Temperatur. Die getrocknete Carminsäure löst er in kaltem, absolutem Alkohol, filtrirt von dem Unlöslichen ab, versetzt diese Lösung mit dem zurückgelassenen Viertel des Bleilackes und kocht mehrere Stunden damit. Dadurch wird die Phosphorsäure an Blei gebunden und eine äquivalente Menge Carminsäure frei gemacht. Es wird heiß filtrirt, der Alkohol abdestillirt und die syrupdicke Masse über Schwefelsäure gänzlich eingetrocknet. Ist das Präparat noch nicht rein, so wird etwa ein Achtel der Säure in Wasser gelöst, mit Bleizucker niedergeschlagen und gut ausgewaschen, der getrocknete Niederschlag sodann in die Lösung der übrigen sieben Achtel der Säure in absolutem Alkohol eingetragen und einige Stunden lang heiß digerirt. Nach dem Filtriren wird die alkoholische Lösung mit dem sechsfachen Volumen reinen Aethers vermischt, wodurch eine voluminöse Substanz gefällt wird; die ätheralkoholische Lösung wird filtrirt, durch Abdampfen concentrirt und im luftleeren Raume getrocknet.

Die so dargestellte Carminsäure beschreibt Warren de la Rue als eine purpurbraune, zerreibliche, bei feiner Zertheilung schön rothe, unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinende Masse, die in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, in Aether aber wenig löslich ist. Die alkoholische Lösung der reinen Säure wird von Aether nicht gefällt, enthält sie aber von der stickstoffhaltigen Substanz, so fällt viel Farbstoff mit dieser durch Aetherzusatz nieder. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure lösen sie ohne Zerlegung. Ueber 136° erhitzt, schwillt sie auf und wird unter Entwickelung einer sauren Flüssigkeit zersetzt. Die wässerige Lösung der Carminsäure reagirt schwach sauer und absorbirt nicht Sauerstoff, sie wird von Alkalien purpurroth gefärbt, von alkalischen Erden mit der gleichen Farbe gefällt, ebenso durch die essigsauren Salze von Kupfer, Zink und Zinn. Alaunlösung unter Zufügung von etwas Ammoniak fällt sie carminroth.

Eine Reihe von Warren de la Rue sehr sorgfältig ausgeführter Analysen ergaben im Mittel:

Kohlenstoff	54,13 Proc.		
Wasserstoff	4,62 „	$= C_{14}H_7O_8$ oder	
Sauerstoff	41,25 „	$= C_{28}H_{14}O_{16}$.	

Aus der Mutterlauge von der abgeschiedenen Carminsäure konnte eine krystallinische, stickstoffhaltige Substanz isolirt werden (0,4 Proc. der Cochenille), die mit dem von Liebig entdeckten Tyrosin sich als identisch erwies. In der That haben v. Miller und Schunck[1]) später aus 7 kg Cochenille gegen 100 g Tyrosin gewonnen.

Vor Allem war dann noch die von Warren de la Rue gemachte Entdeckung wichtig, daß die Carminsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure in Nitrococcussäure übergeht. Denn Liebermann und van Dorp konnten später zeigen, daß diese Nitrococcussäure eine Trinitrokresotinsäure ist, der nach v. Kostanecki und Niementowski[2]) die durch die Synthese bestätigte Formel

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ NO_2- & \bigcirc & -NO_2 \\ OH- & & -COOH \\ & | & \\ & NO_2 & \end{array}$$

zukommt.

Schützenberger[3]) war der Erste, dem es gelang (1858), die Carminsäure in krystallinischer[4]) Form zu erhalten. Er löste den aus dem Bleilack abgeschiedenen Farbstoff in Alkohol und fällte die Verunreinigungen mit Aether aus; die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, nach dem Erkalten schied sich eine Krystallmasse daraus ab, die zum Theil aus rothen Nadeln, zum Theil aus Krystalldrusen bestand („ . . . dans laquelle il était très facile de reconnaître des aiguilles rouges et des grumeaux cristallins“). Die in kochendem Aether unlöslichen Nadeln hält Schützenberger für die Carminsäure, aus deren Analysen er die Formel $C_9H_8O_5$ berechnete, während die Krystalldrusen eine Oxycarminsäure, $C_9H_8O_6$, vorstellen. Schaller[5]), der krystallisirte Carminsäure nach Schützenberger's Methode darstellte, gab ihr die Formel $C_9H_8O_6$.

Im Jahre 1867 erschien eine interessante Arbeit über Cochenille von Hlasiwetz und Grabowski[6]). Sie bezweifelten, „daß die Carminsäure eine im gewöhnlichen Sinne einfache Säure sei“, d. h. sie kamen zu der Ansicht, es läge in ihr ein Glycosid vor, das sich in Zucker und einen neuen Farbstoff, das Carminroth, spalten lasse, eine Vermuthung, die sehr verlockend war, da zu jener Zeit ja schon eine ganze Zahl von Pflanzenfarbstoffen als Glycoside erkannt worden waren. Der wesentliche Inhalt dieses Theiles ihrer Untersuchung ist folgender:

---

[1]) v. Miller und Schunck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2660. — [2]) v. Kostanecki und Niementowski, ibid. **18**, 250. — [3]) Schützenberger, Ann. chim. phys. [3] **54**, 52. — [4]) Diese Thatsache scheint allen neueren Bearbeitern dieses Gebietes vollständig entgangen zu sein. R. — [5]) Schaller, Jahresber. 1864, S. 410; Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 462. — [6]) Hlasiwetz und Grabowski, Ann. Chem. Pharm. **141**, 329.

Die Carminsäure wird durch verdünnte Schwefelsäure beim Kochen, ohne daß Farbenveränderung stattfindet, gespalten. Man versetzt die schwefelsaure Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Baryt, bis nicht nur die CO_2-Entwickelung aufhört, sondern auch die Flüssigkeit violett wird und der kohlensaure Baryt beginnt, etwas Farbstoff niederzureißen. Es wird schnell filtrirt und das Filtrat mit Bleizucker versetzt. Der entstehende Niederschlag enthält den Farbstoff, das Filtrat davon einen Zucker. Letzteres wird mit Schwefelwasserstoff behandelt; durch Abfiltriren der Flüssigkeit vom Schwefelblei und Eindampfen, zuletzt im Vacuum, wird ein Syrup erhalten, der freien Zucker und etwas Zuckerbaryt enthält. Die Zusammensetzung des letzteren entspricht der Formel $C_{12}H_9BaO_{10}$. Der Zucker wird beim Trocknen nicht fest, nach sechsstündigem Trocknen in der Wärme erhält man ihn mit einem Wassergehalt, der $C_{12}H_8O_8$ entspricht.

Der Bleilack wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und mit ganz verdünnter Salzsäure zerlegt. Man filtrirt, leitet in die rothe Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelblei ab und dampft bei ganz gelinder Wärme ein. Der Rückstand wird gelöst, einige darin schwebende Flocken durch Filtration getrennt und die erhaltene Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdunstet.

Der auf solche Weise dargestellte Körper wurde Carminroth genannt, er bildet eine dunkel purpurrothe, glänzende, grünlich metallisch schimmernde Masse, deren Pulver zinnoberroth ist. Er ist wenig hygroskopisch, löst sich in Alkohol, nicht in Aether. Durch alkoholische Kalilösung entsteht in der weingeistigen Lösung desselben ein violetter Niederschlag, eine Kaliumverbindung, deren Lösung mit Chorbaryum und Chlorcalcium die entsprechenden Verbindungen liefert, welche amorph nnd dunkelviolett sind. Die Zusammensetzung des Carminroths, aus Analysen des freien Körpers und seiner Salze abgeleitet, entspricht der Formel $C_{11}H_{12}O_7$.

„Wird die Carminsäure — das Glucosid — als $C_{34}H_{18}O_{20}$ angesehen, so stellt sich die Spaltung durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_{17}H_{18}O_{10}}_{\text{Carminsäure}} + 2\,H_2O = \underbrace{C_{11}H_{12}O_7}_{\text{Carminroth}} + \underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Zucker}} \text{ dar.“}$$

Diese Entdeckung von Hlasiwetz und Grabowski muß aber offenbar auf einem Irrthum beruhen. Schon Liebermann[1]) sowie Will und Leymann[2]) haben die Richtigkeit derselben angezweifelt und v. Miller und Rohde[3]) haben direct bewiesen, daß die Carminsäure kein Glycosid ist[4]). Denn nach der Vorschrift von Hlasiwetz und Grabowski dargestelltes, aufs Sorgfältigste gereinigtes „Carminroth“ gab bei der Analyse genau dieselben Zahlen wie nach Warren de la Rue präparirte Carminsäure, und diese Carminsäure war nach dreistündigem Kochen mit 10 procentiger Schwefelsäure unverändert. Zwar reducirte die vom Bleilack abfiltrirte Flüssigkeit in der Wärme Fehling'sche Lösung und gab mit Phenylhydrazin in geringer Menge

[1]) Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1969. — [2]) Will und Leymann, ibid. 18, 3182. — [3]) v. Miller und Rohde, ibid. 26, 2647. — [4]) Möglicher Weise giebt es doch Cochenillesorten, in welchen ein kleinerer oder größerer Theil eines Glycosids noch ungespalten vorhanden ist.

einen in gelben Nädelchen krystallisirenden Niederschlag, doch mag die solche Reactionen herbeiführende Substanz eine von der Extraction der Cochenille herrührende Verunreinigung sein.

Coccinin. Hlasiwetz und Grabowski unterwarfen ferner die Carminsäure der Kalischmelze. Die Säure wurde mit 4 bis 5 Thln. KOH und wenig H_2O so lange erhitzt, bis eine Probe sich in Wasser mit goldbrauner Farbe löste. Neben Oxalsäure und Bernsteinsäure wurde eine neue Substanz gewonnen, die nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt wurde. Aus heißem Alkohol krystallisirt die Verbindung, das Coccinin, in flimmernden, strohgelben Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und leicht in Alkohol. Die Lösung in Alkalien ist zuerst gelb, dann wird sie grün, violett und schließlich purpurroth, eine mit Luft geschüttelte NH_3-Lösung wird violett. Die alkoholische Lösung wird mit Eisenchlorid roth gefärbt, während sie mit Natriumamalgam grün und an der Luft, unter Ausscheidung dunkelbrauner, amorpher Substanzen, indigblau wird.

Die Analyse gab im Mittel: C = 64,7 Proc., H = 4,5 Proc. $= C_{14}H_{12}O_5$. Fürth[1]) hat durch Erhitzen von Coccinin mit Chloracetyl im Rohre bei 100° eine in gelben Nadeln krystallisirende Acetylverbindung erhalten: $C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_4$ (?).

Ruficoccin (?). Erwärmt man Carminsäure zwei bis drei Stunden mit concentrirter Schwefelsäure auf 130 bis 140°, so entsteht, wie Liebermann und van Dorp[2]) fanden, ein neuer Farbstoff, das Ruficoccin. Es bildet ein ziegelrothes Pulver, wenig löslich in warmem Wasser und Aether (mit grüngelber Fluorescenz), leichter in heißem Alkohol. Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 215° wurden orangerothe Nadeln erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violettrother Farbe. Alkalien liefern damit cochenillefarbige, Ammoniak braune bis fuchsinrothe Lösungen.

Die Analysen ergaben im Mittel: C = 64,1 Proc., H = 3,65 Proc., woraus sich die Formel $C_{16}H_{10}O_6$ berechnet. Thonerdebeizen werden durch Ruficoccin roth, Eisenbeizen violett gefärbt. Aus der NH_3-Lösung fällt $CaCl_2$ das violettrothe Kalksalz, $C_{16}H_8O_6Ca$.

Acetylchlorid wirkt bei 160° nur wenig ein. Bei der Destillation des Ruficoccins über Zinkstaub wurde ein in weißen Blättchen krystallisirender Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, vom Schmelzpunkt 183 bis 188° erhalten, der, mit Chromsäure in Eisessig behandelt, ein Chinon vom Schmelzpunkt 250° lieferte. Fürth hat später denselben Kohlenwasserstoff auch bei der Zinkstaubdestillation von Carmin bekommen, ebenso wie auch aus Coccinin; Liebermann und van Dorp sind geneigt, diese Verbindung als zur Anthracenreihe gehörig zu betrachten. Bischoff hält einen von ihm aus Naphtalin, Chlormethyl und $AlCl_3$ dargestellten[3]) Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{12}$, für identisch mit ihr. Wegscheider[4]), der den Körper von Bischoff für i-Dinaphtyl ansieht, ist derselben Meinung.

[1]) Fürth, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2169. — [2]) Liebermann und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. 163, 105. — [3]) Bischoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1906. — [4]) Wegscheider, ibid. 23, 3201.

Verbindung $C_{32}H_{20}O_{13}$. Wird als in Alkohol unlösliches, in Alkalien lösliches, schwarzes Pulver als Nebenproduct bei der Ruficoccindarstellung erhalten. Oxydation mit Salpetersäure liefert Nitrococcussäure, Kochen mit Barytwasser bei 180° einen in Alkalien löslichen Körper, der, mit Zinkstaub destillirt, den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$ giebt.

Ruficarmin(?). Wird Carminsäure mit Wasser im Rohre auf 200° erhitzt, so entsteht, wie von Liebermann und van Dorp gefunden, ein harzartiger Körper. Durch Behandeln mit Aether und Alkohol gewinnt man daraus ein carminrothes Pulver von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$, das Ruficarmin. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Bevor nun auf die neueren Untersuchungen über die Constitution des Cochenillefarbstoffs näher eingegangen wird, mögen hier die Methoden zur Reindarstellung der Carminsäure und ferner eine Zusammenstellung der mit ihr ausgeführten Analysen Platz finden.

Nach Schunck und Marchlewski[1]) wird eine wässerige Cochenilleauskochung mit Bleiacetat niedergeschlagen; der zwischen Fließpapier ausgepreßte Bleilack wird mit Alkohol von 98 Proc. zerrieben, und dazu wird nun vorsichtig aus einer Bürette concentrirte Schwefelsäure zugetropft, wobei ein Ueberschuß von Säure sorgfältig vermieden werden muß. Sobald die violette Farbe des Niederschlages beinahe verschwunden ist, wird vom Bleisulfat abfiltrirt und das gelblich rothe Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet. Die Carminsäure bleibt dann als amorphe, glänzende, brüchige Masse zurück; ist sie klebrig, so ist der Proceß nicht normal verlaufen.

Die rohe Säure wird nun pulverisirt und mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt, wobei sie sich zum größten Theil löst. Es wird filtrirt und das Filtrat mit dem mehrfachen Volumen Aether, Benzol oder Chloroform versetzt; es scheidet sich ein körniger, feurig rother Niederschlag ab, der nach einigem Stehen filtrirt, mit Benzol oder Chloroform gewaschen und getrocknet wird. Sollte das Product sich stellenweise gebräunt haben, so wird es von Neuem in Alkohol gelöst und mit Benzol oder Chloroform gefällt. Man löst nun die Substanz in Alkohol und läßt langsam verdunsten, es scheiden sich nach und nach rothe, prismatische Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop wohl ausgebildet erscheinen. Auch das Filtrat von den oben erwähnten Chloroform- oder Benzolfällungen hinterläßt beim Verdunsten Krystalle, die dann mit absolutem Alkohol gewaschen werden.

v. Miller und Rohde[2]) lösen rohe Carminsäure unter Erwärmen in ihrem fünffachen Gewichte Wasser, filtriren und setzen unter Umschütteln den vierfachen Betrag des Wassers an Eisessig dazu. Dann wird wieder filtrirt und die Flüssigkeit in einem Becherglase über Schwefelsäure gestellt. Die ersten Portionen der auskrystallisirenden Carminsäure bestehen nur aus sehr kleinen Krystallen, in dem Maße aber, wie sich die Ausscheidung verlangsamt, werden die Krystalle größer, und nach Verlauf von einem bis zwei Tagen findet man

[1]) Schunck und Marchlewski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2980. — [2]) v. Miller und Rohde, ibid. 30, 1762.

die Wandungen des Becherglases mit prachtvoll granatrothen, oft mehr als 1 mm langen Prismen von Carminsäure bedeckt.

Die reine Carminsäure hat keinen Schmelzpunkt, bei 130° fängt ihre Farbe an dunkler zu werden, bei 250° ist sie ganz schwarz. Sie ist leicht in Wasser, schwieriger in absolutem Alkohol, sehr wenig in Aether löslich, unlöslich in Benzol und Chloroform. Versetzt man eine wässerige Lösung mit Thierkohle, so nimmt diese allen Farbstoff auf und schwillt enorm an; Alkohol entzieht dieser Verbindung mit der Kohle nichts, Alkalien dagegen regeneriren die Säure.

Ueber das Absorptionsspectrum machen Vogel[1]) und Schunck und Marchlewski Angaben.

Die reine Säure zeigt in kaltem Wasser eine auffallende Schwerlöslichkeit, die in starkem Gegensatze zu ihrer beim Verdunsten der Lösungen sich äußernden großen Löslichkeit steht (v. M. und R.).

v. Miller und Rohde sowohl als Liebermann[2]) weisen darauf hin, daß die Carminsäure leicht Wasser verliert und dabei wasserunlöslich wird, es geschieht dies schon beim Trocknen von 145° ab (Bildung höherer Condensationsproducte, charakteristisch für Ketoindenderivate).

Zusammensetzung der Carminsäure.

Die Analysen ergaben im Mittel:

Warren de la Rue:	C = 54,13,	H = 4,62,	amorph	$= C_{14}H_{14}O_8$
Schützenberger:	C = 55,1,	H = 4,08,	kryst.	$= C_9H_8O_5$
Schaller:	C = 50,5,	H = 4,7,	kryst.	$= C_9H_8O_6$
Hlasiwetz u. Grabowski:	C = 51,2,	H = 4,5,	Carminroth	$= C_{11}H_{12}O_7$
v. Miller u. Rohde:	C = 54,05,	H = 4,8,	amorph	
Schunck u. Marchlewski:	C = 54,78,	H = 5,08,	kryst.	
v. Miller u. Rohde:	C = 53,72,	H = 4,4,	kryst.	

v. Miller und Rohde berechnen aus ihren Zahlen die Formel $C_{12}O_7H_{11}$ (ber.: C = 53,93, H = 4,12); auf Grund der Analyse einer (später zu besprechenden) Anilinverbindung, welche auf die Formel $(2 \times C_{12}O_7H_{11}) + C_6H_5NH_2$ stimmte, und einer Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode von Beckmann in Aethylalkohol, die 479 bezw. 514 ergab (ber. 534), kommen sie aber zu der verdoppelten Formel $C_{24}H_{22}O_{14}$, erwägen aber auch eine Formel $C_{22}H_{20}O_{13}$.

Die Salze der Carminsäure, die roth bis violett gefärbt und meist wenig löslich sind, scheinen 1 und 2 Aequivalent Metall zu enthalten[3]).

Ag-Salz ist sehr unbeständig, zersetzt sich leicht,
Na „ (Schaller)
K „ dunkelrothe Masse (Hlasiwetz u. Grabowski),
Ba „ schwärzlich violett (Hlasiwetz u. Grabowski),
Cu „ bronzefarbig (Warren de la Rue).

[1]) Vogel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1367. — [2]) Liebermann, ibid. 31, 2080. — [3]) Eine genaue Untersuchung derselben wäre wünschenswerth.

Die Constitution der Carminsäure.

Will und Leymann[1]) untersuchten die Einwirkung von Brom auf Carminsäure.

100 g Carminsäure, gelöst in 1000 g 50procentiger Essigsäure, werden mit einem Ueberschuß von Brom bis zur Verjagung der Bromdämpfe gekocht. Während des Abkühlens scheiden sich gelb gefärbte Krystalle des α-Bromcarmins ab (10 Proc. der angewandten Carminsäure), aus dem Filtrat wird durch Wasser β-Bromcarmin (20 Proc.) in hellgelben Flocken ausgefällt.

α-Bromcarmin.

Aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt (mit etwas Thierkohle), feine, farblose Nadeln; Schmelzpunkt 247 bis 248° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig. Löst sich leicht in wässerigen Aetzalkalien, schwer in Bicarbonaten. Das α-Bromcarmin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_4Br_4O_3$.

Kocht man es einige Minuten mit Kalilauge, so fällt auf Zusatz von HCl ein krystallinischer Körper aus, das α-Oxybromcarmin, das aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Zersetzungspunkte 207 bis 208° sich abscheidet. Die Analysen ergeben die Formel $C_{10}H_6Br_2O_4 + H_2O$, das Krystallwasser entweicht bei 100°.

Das Oxybromcarmin scheint eine Carboxyl- und eine Phenol-OH-Gruppe zu enthalten. Mit HCl und Methylalkohol wurde ein Methylester (Schmelzpunkt 192°) erhalten, der noch in Aetzalkalien löslich ist. Kocht man denselben mit Jodmethyl nnd Aetzkali, so entsteht ein neutraler Körper vom Schmelzpunkt 185°; mit alkoholischem Kali verseift, erhält man daraus eine in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Säure vom Schmelzpunkt 185°, sie hat dieselbe Zusammensetzung, $C_{11}H_8Br_2O_5$, wie der bei 192° schmelzende Ester.

Neben dem Ester vom Schmelzpunkt 185° entsteht noch ein zweiter (aus den Mutterlaugen), der in Alkohol viel leichter löslich ist und bei 150° schmilzt. Kochen mit alkoholischem Kali führt ihn in eine Säure vom Schmelzpunkt 171° über.

Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt das α-Bromcarmin zu einer Säure (farblose Krystalle, Schmelzpunkt 243 bis 244°), $C_9H_6Br_2O_4$:

Bibromoxytoluylameisensäure, $C_7H_5OBr_2—CO—CO_2H$, oder Bibromoxymethylaldehydobenzoësäure, $C_7H_4OBr_2<^{CHO}_{COOH}$, die sich mit HCl und Methylalkohol in einen bei 210° schmelzenden, in Alkalien löslichen Ester verwandeln läßt; dieser Ester giebt mit Jodmethyl und Kali eine neutrale Dimethylverbindung. Neben dieser Säure bildet sich aber bei der Oxydation mit $KMnO_4$ noch ein zweiter Körper von der Formel $C_9H_4Br_2O_4$,

[1]) Will und Leymann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 3180.

es ist dies das auch aus dem β-Bromcarmin entstehende Anhydrid der Dibrom-methyl-oxyphtalsäure.

β-Bromcarmin.

Das β-Bromcarmin wird, wie schon erwähnt, aus dem essigsauren Filtrat von α-Bromcarmin durch Wasser gefällt. Gelbe, amorphe Flocken (konnten nicht krystallisirt erhalten werden), leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Analysen ergaben im Mittel: C: 27,39 Proc., H: 1,90 Proc., Br: 53,32 Proc. Kocht man die Verbindung kurze Zeit mit Kalilauge (3 Thle. einer Lauge von 1 : 2), so geht sie unter Schäumen theilweise in Lösung, während sich ein rother, schwammiger Niederschlag abscheidet. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird der in Alkalien und Wasser fast unlösliche Niederschlag, der das Kalisalz des β-Bromürs vorstellt, mit Wasser gewaschen und durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Zur Reinigung wird zunächst mit Alkohol ausgekocht und dann aus Aceton umkrystallisirt. Orangefarbene Nadeln, Schmelzpunkt 232° (Will und Leymann), 288° (v. Miller und Rohde). Die Ausbeute beträgt 8 bis 10 Proc. vom Gewichte des angewandten Carminroths.

Dieses β-Bromür hat die Zusammensetzung $C_{11}H_5Br_3O_4$, es hat den Charakter einer Säure und giebt gefärbte Salze; das Kalisalz, $C_{11}H_3Br_3O_4K_2$, ist dunkelroth.

Eine Methylirung dieser Substanz gelang nicht, dagegen liefert die Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in alkalischer Lösung zwei Oxydationsproducte. Aus dem ätherischen Extract der angesäuerten Flüssigkeit wurde zunächst ein Oel gewonnen; beim Kochen mit Wasser löste sich ein Theil, der andere blieb als feste, krystallinische, unlösliche Masse zurück.

Dibrommethyloxyphtalsäureanhydrid.

Der in Wasser unlösliche Theil des Oxydationsproductes krystallisirt aus Alkohol und zeigt dann den Schmelzpunkt 195°. Da er die Zusammensetzung $C_9H_4Br_2O_4$ besitzt, ist er durchaus identisch mit dem zweiten aus dem α-Bromcarmin gewonnenen Oxydationsproducte. Er ist das Anhydrid einer Dibromoxymethylphtalsäure:

```
              CH3
               |
     Br—  /        \  —CO
         |          |      \
         |          |       O,
         |          |      /
     OH—  \        /  —CO
               |
              Br
```

und zwar wurde dies folgendermaßen bewiesen:

Beim Digeriren der Verbindung mit Jodmethyl und Alkali wird ein neutraler Körper gewonnen (Schmelzpunkt 70°), der Trimethyläther derselben, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Alkalien. Kocht

man diesen nun mit alkoholischem Kali, so werden zwei Methylreste eliminirt unter Bildung einer aus Aether in feinen Nadeln krystallisirenden Säure, die 1 Mol. Krystallwasser enthält und dasselbe bei 100° verliert, zusammen mit einem zweiten Molecül Wasser; die so entstehende wasserärmere Substanz vom Schmelzpunkt 144° ist das Anhydrid der Methyl-dibrom-methoxy-phtalsäure:

```
                CH3
                 |
               /   \
         Br— |       |—CO\
             |       |    >O
  CH3—O— |       |—CO/
               \   /
                 |
                Br
```

während die Krystallwasser enthaltende Substanz die freie Säure vorstellt. Die Ortho-Stellung der beiden Carboxyle wird durch die Neigung zur Anhydridbildung bewiesen, aus der Constitution der Nitrococcussäure ergiebt sich die Stellung von Methyl, Hydroxyl, und somit auch die der Bromatome.

Dibromoxymethylbenzoylbicarbonsäure,

$$C_7H_4OBr_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOH}{\diagdown CO-COOH} + H_2O\ (?).$$

Dieser Körper ist der in Wasser leicht lösliche Theil des Oxydationsproductes des β-Bromürs. Er scheidet sich aus Wasser beim Verdunsten in glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 230° ab; er enthält 1 Mol. Krystallwasser, das er bei 100° verliert.

Die Substanz ist eine starke Säure, ihr Blei- und Silbersalz sind in Wasser schwer löslich. Schmilzt man die trockene Verbindung, so entsteht unter CO_2-Entwickelung ein in Wasser unlöslicher Körper.

v. Miller und Rohde [1]) haben die Untersuchungen von Will und Leymann fortgesetzt.

Zunächst beschäftigten sie sich mit dem α-Bromcarmin. Sie führten die Bromirung der Carminsäure in 5 procentiger Essigsäure aus (50 g Säure, 1000 g Essigsäure, 100 g Brom), die Einwirkung erfolgt unter Entwickelung von CO_2 und HBr. Die Ausbeute an α-Bromcarmin kann, allerdings auf Kosten der β-Verbindung, gesteigert werden, wenn man das Filtrat vom α-Bromcarmin aufs Neue bromirt; man kann so aus 100 g Carminsäure 30 g rohes Bromür erhalten. Schmelzpunkt (aus Alkohol krystallisirt) 248 bis 249°.

α-Bromcarmin entsteht auch aus Ruficoccin beim Behandeln mit überschüssigem Brom in 50 procentiger Essigsäure.

---

[1]) v. Miller und Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2647.

Wird α-Bromcarmin mit Sodalösung erwärmt, so löst es sich darin auf, die Farbe der Lösung geht von Gelb in Purpurroth über, dabei entweicht Bromoform. Säuert man, nach dem Abtreiben des letzteren mit Wasserdampf, mit Salzsäure an, so fällt ein purpurrother Farbstoff aus, der in Wasser ganz unlöslich ist. Aus dem Filtrat davon extrahirt Aether das Dibromoxymethylphtalsäureanhydrid von Will und Leymann.

5 g α-Bromcarmin gaben 0,3 bis 0,4 g Bromoform und 0,6 g Rohanhydrid.

v. Miller und Rohde nehmen deswegen an, daß das α-Bromcarmin als Indonderivat von der Formel

```
            CH3
             |
   Br —/    \— CO \
       |    |       > C . Br2
   OH —\    /— CO /
             |
            Br
```

aufzufassen sei, die Aufspaltung desselben verläuft analog den von Zincke[1]) ausgeführten Sprengungen von Indonderivaten; so liefert beispielsweise das Diketon:

```
    /\_____ CO
   |  |     |
   |  |     C . Br2
    \/ \   /
        CO
```

bei der Einwirkung von Kalilauge neben der Verbindung

```
    /\_____ C — OH
   |  |     ||
   |  |     C — Br
    \/ \   /
        CO
```

Phtalsäure,

```
    /\ — COOH
   |  |
    \/ — COOH
```

und Bromoform.

Es würde also die Spaltung des α-Bromcarmins wohl nach folgender Gleichung verlaufen:

```
        CH3                                              CH3
         |                                                |
  Br —/    \_____ CO                              Br —/    \— COOH
      |    |      |     + BrOH + H2O  =               |    |           + CHBr3.
  OH —\    /\     C . Br2                         OH —\    /— COOH
         |   \   /                                        |
        Br     CO                                        Br
```

[1]) Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3227; 21, 2388.

Die der obigen Bromoxylverbindung Zincke's entsprechende Substanz konnte nicht isolirt werden, dagegen wurde in reichlicher Menge der purpurrothe Farbstoff erhalten, der wahrscheinlich wie der von Wislicenus und Kötzle[1]) aus Diketohydrinden erhaltene Farbstoff durch Verkettung zweier Indonmolecüle zu Stande gekommen ist.

β-Bromcarmin.

Erwärmt man das β-Bromür in 50 procentiger Essigsäure mit einem Ueberschuß von Brom, so geht es unter Kohlensäureentwickelung in das α-Bromür über.

Der daraus zu folgernde Schluß, das β-Bromür könne eine Indoncarbonsäure sein, z. B. von der Formel:

CH_3 | Br— —CO OH— CBr Br C—COOH

wird von v. Miller und Rohde verworfen, weil sich die Säure nicht mit Alkohol und Salzsäure esterificiren läßt. Sie kommen dagegen zu der Ansicht, das β-Bromür sei ein Derivat eines Dioxy-α-naphtochinons:

CH_3 O Br— —OH OH— —Br O Br oder CH_3 O Br— —Br OH— —OH O Br

Es kann nämlich nach Zincke ein Indonderivat auch durch Abbau aus einem Naphtochinonderivat entstehen. So geht zum Beispiel Bromoxynaphtochinon:

O —OH —Br O

mit Brom und Sodalösung über in das Indonderivat:

CO C . Br_2 CO

---

[1]) Wislicenus und Kötzle, Ann. Chem. **252**, 76.

Zunächst bildet sich hier intermediär ein Triketoderivat:

CO
C(OH)$_2$
C.Br
CO

und sodann eine Oxysäure:

$C<^{OH}_{COOH}$
$C.Br_2$
CO

welche letztere sich isoliren läßt.

In der That liefert β-Bromcarmin, mit der berechneten Menge Brom (als Bromwasser) und Sodalösung behandelt, in guter Ausbeute eine Säure:

CH_3
Br—
$C<^{OH}_{COOH}$
OH—
$C{=}Br_2$
CO
Br

Sie tritt in zwei Formen auf; in einer wasserhaltigen, die theilweise als Niederschlag ausfällt, mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisirt und bei raschem Erhitzen bei 106° schmilzt, dabei das Krystallwasser verliert und wasserfrei den Schmelzpunkt 208° zeigt. Aus dem Filtrat von dieser Form wird mit Aether die wasserfreie Oxysäure extrahirt, doch scheint sie dann Krystalläther zu enthalten. Sie scheidet sich aus einer mit Petroläther versetzten ätherischen Lösung in zu Warzen vereinigten Blättchen ab vom Schmelzpunkt 145°, ätherfrei schmilzt sie bei 213 bis 216°. Löst man sie in Soda und säuert an, so erhält man die Säure vom Schmelzpunkt 106°.

Diese Oxysäure kann leicht durch Erwärmen mit überschüssigem Brom in 50 procentiger Essigsäure in α-Bromcarmin übergeführt werden, oder auch mit Chromsäure in essigsaurer Lösung:

CH_3
Br—
$C<^{OH}_{COOH}$ + Br_2
OH—
CBr_2 (O)
CO
Br

$$= \begin{array}{c} CH_3 \\ Br-, \; CO \\ OH-, \; CBr_2 \\ Br \quad CO \end{array} + CO_2 + 2\,BrH. \; (H_2O)$$

Aus der von v. Miller und Rhode aufgestellten Formel für β-Bromcarmin geht nun hervor, daß der Carminsäure die Constitution:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad O \\ -OH \\ OH- \\ O \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} CH_3 \; O \\ OH- \quad -OH \\ O \end{array}$$

zukommen muß. Diese Formel erfordert C = 64,7 Proc., H = 3,92 Proc., worauf allerdings die für Carminsäure gefundenen Zahlen nicht stimmen; eignet man aber der letzteren noch 2 Mol. Hydratwasser zu, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ OH \quad OH \\ -OH \\ OH- \\ OH \quad OH \end{array}$$

so erfordert diese Formel C = 55 Proc. und H = 5 Proc.

Erhitzt man krystallisirte Carminsäure mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink oder Schwefelsäure, so erhält man nach v. Miller und Rohde[1] ein Gemenge von Acetylderivaten, aus welchen durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol eine in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 210° krystallisirende Verbindung (I) und daneben eine zweite, lange hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 165° bildende (II) erhalten wird. Verbindung I lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf eine Zusammensetzung: $C_{24}H_{16}O_{14}(CO.CH_3)_6$ stimmen, Verbindung II besaß die Formel: $C_{24}H_{12}O_{13}(CO.CH_3)_8$. Acetylderivat I läßt sich durch nochmaliges Acetyliren in II überführen.

Das vollkommen acetylirte Product zeigte noch stark saure Reactionen, zersetzt Bicarbonat; es konnte die Acidität mittelst Bicarbonat in Acetonlösung festgestellt werden. Carminsäure scheint demnach ein Carboxyl zu enthalten.

Ein Beweis für die Naphtochinonformel der Carminsäure wurde von v. Miller und Rohde auch in dem Umstande gefunden, daß sich β-Bromcarmin in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub reduciren läßt. Die ursprüng-

[1]) v. Miller und Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1760.

liche rothe Lösung färbt sich grüngelb, diese Reductionsflüssigkeit wird durch den Luftsauerstoff wieder roth gefärbt.

Das Product der Reduction konnte zwar nicht im analysenreinen Zustande erhalten werden, wohl aber ein Acetylderivat desselben, das den Schmelzpunkt 206° zeigt. Die damit erhaltenen Zahlen stimmen genau auf ein acetylirtes Hydrochinon von der Formel:

CH₃ OH / Br— —OH / OH— / Br OH

Anilinverbindung der Carminsäure.

Nach Schunck und Marchlewski erhält man aus einer heiß mit Anilin versetzten Lösung von Carminsäure in Alkohol purpurrothe Krystalle, die bei 189 bis 190° schmelzen, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Aether, nicht in Benzol, Ligroïn und Chloroform lösen.

v. Miller und Rohde erhielten diese Verbindung auf dem gleichen Wege, sie besitzt nach ihnen die Zusammensetzung $(C_{12}H_{11}O_7)_2C_6H_5NH_2$.

Oxydationsproducte der Carminsäure.

Einen bedeutenden Schritt weiter voraus in der Erkenntniß der Constitution der Carminsäure thaten Liebermann und Voswinkel[1]) durch die Entdeckung neuer Oxydationsproducte derselben, der Cochenillesäure und der Coccinsäure.

Der aus 1 kg Cochenille bezw. aus 150 g Cochenillecarmin bereitete Farbstoff wurde in 3 Liter (angesäuerter) wässeriger Lösung mit 125 g KOH, in 250 g H_2O gelöst, und 100 g mit Wasser angeriebenem Kaliumpersulfat versetzt. Nach kurzer Zeit geht die violette Farbe der Lösung in gelbbraun über, zugleich scheidet sich ein zum Theil aus anorganischen Salzen bestehender Niederschlag aus. Es wird davon abfiltrirt und mit Aether (dem etwas Alkohol zugesetzt ist) mehrmals extrahirt. Die Ausbeute ist gering, sie verschlechtert sich, wenn größere Mengen Farbstoff verarbeitet werden.

Nach dem Abdestilliren des Aethers wird ein Gemenge mehrerer Säuren erhalten, zwei davon werden leicht isolirt, da sie in Wasser sehr verschieden löslich sind. Aus der Lösung in siedendem Wasser krystallisirt die schwer lösliche α-Coccinsäure — ihre Menge beträgt nur etwa ein Zehntel der Gesammtmenge —, aus dem Filtrat davon wird die leicht lösliche Cochenillesäure als Bleisalz ausgefällt.

[1]) Liebermann und Voswinkel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 688. Liebermann, ibid. 30, 1731.

Cochenillesäure, $C_{10}H_8O_7$.

Das Bleisalz wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft.

Die Säure ist leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Wasser, äußerst leicht in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton und Eisessig, wenig löslich in Benzol, Aether und Chloroform. Aus einer Lösung in Methylalkohol fällt Chloroform feine, weiße Nädelchen; Schmelzpunkt 224 bis 225° (unter CO_2-Entwickelung).

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schöne, rothe Färbung, die auf vorhandenes Phenolhydroxyl schließen läßt.

Salze. Die Säure ist dreibasisch.

Silbersalz, $C_{10}H_5O_7Ag_3 + H_2O$. In Wasser nicht ganz unlöslich.

Calciumsalz, $(C_{10}H_5O_7)_2Ca_3 + 7H_2O$. Erhalten durch Kochen von Cochenillesäure in Wasser mit Calciumcarbonat. Feine, weiße Nadeln. Bei 130° getrocknet enthält es noch 7 Mol. Krystallwasser und verliert dieses erst bei 180°.

Barymsalz, $(C_{10}H_5O_7)_2Ba_3 + 2H_2O$. Wie das Ca-Salz darzustellen, verliert bei 130° 6 Mol. Krystallwasser, behält aber noch zwei, diese entweichen bei 180°. Weiße Nadeln.

Acetylcochenillesäure, $C_6H.(OC_2H_3O)(CH_3)(CO_2H)_3$. Aus Cochenillesäure durch zweistündiges Erhitzen mit Chloracetyl bei 100°. Blättchen aus Benzol oder Ligroïn, Schmelzpunkt ungleich (137 bis 139°) (142 bis 143°), weil sich beim Trocknen zersetzend.

Bromwasser fällt aus einer Cochenillesäurelösung: Tribromkresotinsäure, weiße Nadeln, Schmelzpunkt 220°. Natriumamalgam reducirt dieselbe langsam zu symmetrischer Kresotinsäure vom Schmelzpunkt 210°. Rascher erhält man die gleiche Säure, wenn man Cochenillesäure zwei bis drei Stunden mit Wasser auf 200 bis 210° im Rohre erhitzt, wobei CO_2 abgespalten wird. Diese Kresotinsäure ist die von Jacobsen[1]) zuerst dargestellte Säure:

CH_3 (oben), COOH (links), OH (rechts)

Für die davon sich ableitende Kresoltricarbonsäure, die Cochenillesäure, sind drei Formeln möglich:

I: CH_3 (oben), CO_2H (rechts oben), CO_2H (links unten), CO_2H (unten), OH (rechts unten)

II: CH_3 (oben), CO_2H (links oben), CO_2H (links unten), CO_2H (unten), OH (rechts unten)

III: CH_3 (oben), CO_2H (links oben), CO_2H (rechts oben), CO_2H (links unten), OH (rechts unten)

[1]) Jacobsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2352.

Nun geht Cochenillesäure beim Erhitzen auf 160° über in die zweibasische β-Coccinsäure (s. unten); diese besitzt keine Nachbarstellung von CO_2H und OH, da sie keine Färbung mit $FeCl_3$ giebt, also ist Formel I ausgeschlossen.

Formel III ist ausgeschlossen, weil aus Cochenillesäure beim Erhitzen mit Wasser auf 170° im Rohre die zweibasische α-Coccinsäure entsteht (s. unten), für welche die Formel:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CO_2H \quad | \\ \diagdown\diagup\diagdown \\ | \qquad | \\ \diagdown\diagup\diagdown \\ | \quad OH \\ CO_2H \end{array}$$

festgestellt wurde.

Demnach hat die Cochenillesäure die Constitution der Formel II, ist also eine Homooxyhemimellithsäure. Damit stimmt überein die Thatsache, daß sich die Cochenillesäure, gemäß der Esterificationsregel von V. Meyer, nicht mit Alkohol und Salzsäure esterificiren läßt. Der Trimethylester wurde dagegen aus dem Silbersalz mit Jodmethyl gewonnen, Schmelzpunkt 78 bis 80°; kalte, verdünnte Kalilauge führt denselben über in die Cochenillediestersäure, Schmelzpunkt 136 bis 137°.

α-Coccinsäure, $C_9H_8O_5$.

In Alkohol sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich, feine Nadeln, Schmelzpunkt 239°. Diese Säure, welche auch aus Cochenillesäure beim Erhitzen mit Wasser auf 170° entsteht, ist zweibasisch und giebt die Eisenchloridreaction. Sie ist identisch mit der von Oppenheim und Pfaff [1]) entdeckten „Oxyuvitinsäure“:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CO_2H \quad | \\ \diagdown\diagup\diagdown \\ | \qquad | \\ \diagdown\diagup\diagdown \\ | \quad OH \\ CO_2H \end{array}$$

β-Coccinsäure, $C_9H_8O_5$.

Erhitzt man Cochenillesäure im Paraffinbade auf 250 bis 260°, so geht sie unter Wasser- und CO_2-Verlust über in das Anhydrid der β-Coccinsäure, dasselbe krystallisirt aus Benzol in drusigen Krystallen vom Schmelzpunkt 166 bis 168°. Kochen mit Wasser verwandelt es in die leicht

[1]) Oppenheim und Pfaff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 920.

lösliche β-Coccinsäure, die bei 155 bis 157° schmilzt und mit $FeCl_3$ keine Rothfärbung liefert. Es kommt ihr zweifellos die Formel:

$$\text{Benzolring mit } CH_3,\ CO_2H,\ CO_2H,\ OH$$

zu.

Anknüpfend an diese Untersuchung discutirt Liebermann ebenfalls die Constitution der Carminsäure. Er befürwortet zunächst eine Formel mit C_{11} bezw. $C_{22}H_{22}O_{13}$, abgeleitet aus einer von ihm dargestellten Benzoylcarminsäure, einem Bromcarminsäuredibromid und deren Acetylderivaten. Eine aus Carminsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellte gelbe, krystallisirende Acetylverbindung hatte die Zusammensetzung eines Tetraacetylderivates: $C_{11}H_8O_6(C_2H_3O)_4$. Indem er sich mit der von v. Miller und Rohde aufgestellten Formel für das α-Bromcarmin einverstanden erklärt, wendet er sich gegen die Auffassung dieser Forscher, daß β-Bromcarmin und somit auch Carminsäure selbst Derivate eines Oxy-α-naphtochinons seien.

Aus der Constitution der Cochenillesäure geht hervor, daß in der Carminsäure die Atomcombination von 11 C-Atomen vorhanden ist. Diese schließt aber einen Naphtalinkern aus[1]):

$$\text{Benzolring mit } CH_3,\ OH,\ C \text{ und angelagertem Ring } C\cdots C\cdots C$$

Dagegen ließe sich β-Bromcarmin als Carboxylverbindung, z. B.:

$$\text{Benzolring mit } CH_3,\ Br,\ OH;\ CO-CBr_2-CH;\ CH-O-CO$$

formuliren, die durch Bromwasser in die von v. Miller und Rohde aufgefundene Oxysäure übergehen könnte:

---

[1]) Gegen die Annahme einer Dioxynaphtochinonformel wendet sich auch R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe 1897, S. 333.

CH_3
Br CO
CBr_2
OH C—Br
CO_2H OH

daraus würde sich in zweiter Phase leicht α-Bromcarmin bilden.

Das von v. Miller und Rohde aufgefundene Tetraacetylderivat wäre dann vielleicht:

CH_3
Br $CH.O.C_2H_3O$
$C{<}^{Br}_{O.C_2H_3O}$
$C_2H_3O.O$ CH
$O.C_2H_3O$

Indessen weist Liebermann darauf hin, daß Carminsäure sehr wohl auch ein Hydrinden- oder ein Bishydrindenderivat sein könne:

CH_3
CH—OH
CH—OH
OH CH—OH
CO_2H

oder

CH_3 CH—OH OH OH CH CH_3
C—C
OH CH CH OH
CO_2H OH OH CO_2H

obwohl denselben die chromogenen Gruppen fehlen.

Doch könnte auch das von Wislicenus und Kötzle[1]) entdeckte Diketohydrinden, $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH_2$, die Muttersubstanz des Cochenillefarbstoffes

[1]) Wislicenus und Kötzle, Ann. Chem. 246, 347; 252, 72.

sein, wobei besonders ins Gewicht fällt, daß dieser Körper sehr leicht in ein Condensationsproduct, wahrscheinlich

$$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\Big\rangle C = C\Big\langle\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}\Big\rangle CO,$$

übergeht, welches sich in Alkalien mit rother Farbe löst und Wolle zu färben im Stande ist.

Die Indongruppe scheint überhaupt eine stark farbbildende Combination zu sein[1]; so hat Liebermann die Arbeiten von Roser und Haseloff[2]) und von Roser[3]) über die Einwirkung von Na-Malonsäureester auf Dihalogenindone fortgesetzt und aus Dibromindon und Na-Malonsäureester eine Verbindung:

$$\begin{matrix} & CO & & \\ C_6H_4\Big\langle & & C{-}CH\Big\langle\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} \\ & CBr & & \end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix} & CO & \\ C_6H_4\Big\langle & & C.Br \\ & C{-}CH\Big\langle\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} & \end{matrix}$$

erhalten, die mit Alkalien eine prachtvolle Purpurfärbung giebt.

Man vergleiche ferner die analogen Arbeiten von Ephraïm[4]) und von Lauban[5]).

Anwendung der Cochenille in der Färberei.

Cochenille dient in der Färberei zur Erzeugung scharlachrother Töne. Besonders in der Wollfärberei war sie vor der Entdeckung der rothen Azofarbstoffe fast die einzige hierfür verwendete Substanz. Die schönsten scharlachrothen Nüancen werden auf Zinnoxydbeizen erzielt, indem man die Wolle mit einer wässerigen Cochenilleabkochung (oder indem man direct zerkleinerte Cochenille ins Färbebad brachte), Zinnchlorür und Oxalsäure erwärmte. Ohne Oxalsäure (oder Weinstein) wurden geringere, bläuliche Nüancen erhalten.

Neben dieser „Einbad"-Methode kam auch die andere zur Verwendung, bei welcher die Wolle zuerst mit Zinnchlorür und Weinstein gebeizt und dann erst mit Cochenille gefärbt wurde.

[1]) Man vergleiche auch die diesbezüglichen Untersuchungen von Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1185. — [2]) Roser und Haseloff, Ann. Chem. 247, 138. — [3]) Roser, ibid. 247, 157. — [4]) Ephraïm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2084. — [5]) Lauban, ibid. 31, 2090.

Zur Herstellung gelblicher Töne konnte beliebig mit Quercitron, Wau oder Gelbholz nüancirt werden. Auf Thonerdebeize wird ein Carmoisin (violett) erzeugt.

Ammoniakalische Cochenille wurde zur Herstellung von Carmoisin (auf Zinn) und von bläulichem Rosa (auf Thonerde) benutzt.

Da der Eisenlack der Cochenille schwärzlich grau ist, so müssen in der Färberei eiserne Gefäße sowohl wie eisenhaltige Beizen, Wässer u. s. w. sorgfältig vermieden werden. Interessant ist, daß Cochenille auf Uran grün färbt [1]). In der Seidenfärberei wurde Cochenille für Carmoisin, wozu die Seide mit Alaun, für Scharlach, wozu sie mit Chlorzinn und Weinstein gebeizt wurde, verwendet. Auch ammoniakalische Cochenille wurde für Seide gebraucht.

Cochenilleroth auf Wolle ist sehr lichtecht, verträgt aber Seifen nicht besonders, dagegen läuft („blutet") es nicht.

In der Baumwollfärberei fand Cochenille nur sehr beschränkte Verwendung, dagegen wurde sie in der Kattundruckerei viel benutzt für Dampffarben (als Albuminfarben), doch waren diese Färbungen nur wenig echt.

Die feinen Carmine werden außer zu Schminken, Aquarellfarben und dergleichen in der Mikroskop-Technik (zum Färben) vielfach gebraucht.

Kermes.

Kermes (fälschlich Kermesbeeren, graines de Kermes, vermillon végétal) ist ebenfalls eine Schildlaus, die, ursprünglich aus Persien stammend, durch die Araber nach Spanien gebracht worden sein soll und dort cultivirt wurde.

Es finden sich eine Menge von Arten dieses Insectes, die in der Färberei gebrauchte ist diejenige, die im südlichen Frankreich, Spanien, Portugal, und besonders in Marokko, Algier, Oran u. s. w. hauptsächlich auf der Steineiche und Kermeseiche (Quercus coccifera) lebt. Dieses Thierchen (Coccus ilicis) (auf Candia Coccus baphica genannt) sucht aber oft auch andere Pflanzen auf und zwar in solcher Menge, daß diese ganz davon bedeckt erscheinen. Die Weibchen haften an den Bäumen vermöge eines ihnen eigenen flockigen, wolligen Ueberzuges; ihre im trächtigen Zustande kugelrunde Form scheint zu dem Mißverständnisse, es seien Beeren der Pflanze, Veranlassung gegeben zu haben. Die Größe der Kermesthierchen steht zwischen einem Pfeffer- und Erbsenkorne. Die Farbe ist braun, das Aussehen staubig. Es soll nach Lassaigne neben Neutralfetten und Aschenbestandtheilen Carmin, d. h. der Farbstoff der Cochenille, auch im Kermes enthalten sein. Genau aufgeklärt ist die Sache nicht, der Kermes färbt stets gelblichroth.

Kermes wurde schon im grauen Alterthume von den Färbern angewendet. Schon zu Moses' Zeiten soll er im Orient bekannt gewesen sein, in Indien bediente man sich seiner zum Färben der Seide. Nach Plinius, der ihn coccigranum nennt, hat man zur römischen Zeit damit bereits Purpurfarbe hergestellt, die Spanier sollen mit Kermes die Hälfte ihres Tributes dem

[1]) Nölting, Privatmittheilung.

römischen Volke bezahlt haben. Als dann die Kunst des Färbens mit der Purpurschnecke verloren gegangen war, wurde speciell Kermes hierfür benutzt, man nannte ihn vermiculus (Würmchen), das Wort Kermes soll die arabische Uebersetzung dieses Namens sein. Im Mittelalter besaß der Kermes hohen Werth, der berühmte Venetianer Scharlach (écarlate de Venise) wurde damit hergestellt.

Man unterschied früher: 1. Kermes aus der Provence und 2. spanischen Kermes.

Nach der Entdeckung Amerikas verdrängte aber die Cochenille den Kermes mehr und mehr, doch wurden 1856 noch 22 130 kg in Frankreich eingeführt.

Deutsche oder Wurzel-Cochenille.

Auch im nördlichen Deutschland und in Polen wurde früher ein cochenilleartiges Insect gesammelt (vermiculi, die leibeigenen Bauern mußten ihren Herren eine bestimmte Menge davon jährlich liefern), das sich an den Wurzeln einiger Pflanzen, namentlich von Scleranthus perennis („Knauel", Sclerantheen), der auf trockenem, sandigem Boden wächst, aufhielt. Dies Product stellte die deutsche oder polnische Cochenille vor. Das Insect, welches im Juni gesammelt wurde, war von purpurvioletter Farbe. Es fand sich auch auf den Wurzeln von Parietaria, Herniaria, Hieracium pilosella, Potentilla, Tormentilla, Pimpinella u. s. w. Da es nur wenig Farbstoff enthielt, konnte es mit Cochenille nicht rivalisiren und ist deswegen schon lange in Vergessenheit gerathen.

Lac-Dye.

Lac-Dye (und Lac-Lac) sind technische Präparate, die aus dem Gummilack bereitet werden und nach ihrer Herkunft sowohl als auch nach ihrer Anwendung in der Färberei der Cochenille nahe stehen.

Der Gummilack (Gomme-Lacke, Gumlac) ist der nach dem Stiche eines Insectes, der Lackschildlaus (Coccus laccae), ausgeschwitzte, zu einem Harz erstarrende Saft verschiedener Pflanzen. Die Schildlausweibchen saugen sich in der Rinde der Lack liefernden Bäume an, der Saft quillt aus der Stichwunde aus und hüllt die Thiere ein. Die Eier, welche dieselben in dem weichen Harz niederlegen, entwickeln sich, die Jungen schlüpfen aus und lassen den Leib der gestorbenen Mutter in dem Harz zurück. Das Thierchen enthält zur Zeit der Trächtigkeit einen rothen Farbstoff, der im Gummilack theilweise, so viel nämlich, als er nicht von den Jungen zur Nahrung gebraucht worden, zurückbleibt. Die kleinen Zweige der Bäume finden sich ganz mit einer dicken, braunen Harzschicht überzogen. Die Pflanzen, auf welchen dieser Vorgang stattfindet, sind Ficus indica, Ficus bengalensis L., Ficus religiosa L., Croton aromaticum L., Rhamnus jujuba, Aleurites laccifera, einige Mimosen: Mimosa cinerea, M. corinda, sämmtlich in Ostindien, theilweise auf Ceylon und den Molukken vorkommend.

Die dünnen, mit Harz überzogenen Zweige werden, am vortheilhaftesten ehe die Jungen ausgekrochen sind, abgebrochen, dies Product heißt Stocklack. Wird durch Klopfen das spröde Harz von den Zweigen getrennt, so zerbröckelt es in kleine Körner, und diese kommen unter dem Namen Körnerlack in den Handel. Klumpenlack ist erweichter, zusammengebackener Körnerlack. Den Namen Schellack trägt der von Farbstoff und Verunreinigungen befreite, umgeschmolzene und in dünne Blättchen ausgegossene Körnerlack.

Der Körnerlack enthält gegen 70 Proc. Harz, außerdem Insectenbälge, Aschenbestandtheile, einen bitteren und einen wachsähnlichen Stoff. Die Menge des im Körnerlack vorkommenden Farbstoffes variirt von 2,5 bis 3,75 Proc., im Stocklack ist bis zu 10 Proc. gefunden worden. Das Harz ist nicht ein homogen zusammengesetzter Körper, sondern läßt sich durch Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Steinöl, in verschiedene, theils krystallisirbare, theils unkrystallinische Harze zerlegen.

Die Gummilack-Sorten werden in Europa außer in der Färberei (siehe Lac-Dye) für Siegellack, Firniß, Polituvmittel u. s. w. gebraucht.

Lac-Lac.

Ein minder brauchbares, daher jetzt selten gewordenes Präparat ist der sogenannte Lac-Lac. Man bereitete ihn durch Ausziehen des Körnerlacks mit Soda- oder Pottaschelösung und Versetzen dieser Lösung mit Alaun. Hierdurch wird der Farbstoff, an Thonerdehydrat gebunden, niedergeschlagen. Man brachte den getrockneten Niederschlag zu Würfeln geformt in den Handel. Die alkalische Lösung enthält aber auch Harz, was durch den Alaun mitgefällt und beim Färben hinderlich wird.

Lac-Dye.

Lac-Dye wird in Indien als Nebenproduct bei der Schellackfabrikation gewonnen, obwohl man bis heute noch nichts Genaues darüber weiß.

Nach früheren Angaben wird der gepulverte Körnerlack mit schwacher Sodalösung macerirt und der Farbstoff dadurch ausgezogen, die Lösung dann mit Alaun (?) gefällt und der gesammelte Niederschlag mit schwacher Schwefelsäure behandelt, in welcher sich Farbstoff und die damit verbundene Thonerde lösen, das Harz zurücklassend. Diese Lösung aufs Neue mit Alkali versetzt, liefert das reinere Präparat, das noch zu trocknen, zu pressen und zu formen ist. Es ist nicht wahrscheinlich, wie sich in verschiedenen Handbüchern angegeben findet, daß der Lac-Dye das aus dem Körnerlack durch heißes Wasser gebildete, zur Trockne verdampfte Extract sei, da der Thonerdegehalt desselben zu bedeutend ist, als daß er leicht auf etwas Anderes als die Anwendung von Alaun (?) bei der Darstellung zurückgeführt werden könnte.

Eine neuere Mittheilung findet sich in der englischen Zeitschrift: „The Dyer and Calico printer“ III. (1886), p. 79 [1]). Hiernach wird in Ben-

[1]) R. E. Schmidt, Ber. d. deutsch chem. Ges. 20, 1285.

galen der zerkleinerte Stocklack in großen irdenen Gefäßen mit Wasser übergossen und von Frauen mittelst der Füße so lange durchgearbeitet, bis sich der Farbstoff gelöst hat. Die durchgeseihte Flüssigkeit wird mit Kalkwasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gepreßt, geformt und getrocknet.

Gewöhnlich kommt der Lac-Dye in Gestalt viereckiger Kuchen von 2 bis 3 Zoll Durchmesser vor, er soll sich aber auch in Form von großen Blöcken im Handel finden. Häufig wird er in den europäischen Hafenplätzen gemahlen und in Kisten verpackt in den Detailhandel gegeben. Die Farbe des Lac-Dye ist dunkel, fast schwarz, mit einem Stich ins Röthliche.

Er dient in der Wollfärberei namentlich für Scharlach anstatt der Cochenille, doch bedarf er hierzu einer vorgängigen Behandlung, die darin besteht, daß man ihn mit Wasser und Zinnsalz verrührt, um ihn zu lösen; in einer solchen Lösung wird gefärbt.

Ein Lac-Dye, der unmittelbar für die Färberei brauchbar ist, wurde von Haworth und Brooke in Manchester in den Handel gebracht. Er wird dargestellt durch Behandeln von Stocklack mit schwacher Ammoniaklösung und Versetzen des ammoniakalischen Extractes mit Zinnchlorid, wodurch ein Niederschlag entsteht, der, in Salzsäure gelöst, zum Färben dienen kann. Die Farben, die er liefert, sind sehr feurig.

R. E. Schmidt hat verschiedene Sorten Lac-Dye analysirt. Sie enthielten im Durchschnitt etwa 10 Proc. Feuchtigkeit und 16 Proc. Asche. Die Asche einer Probe ergab:

Kieselsäure und in Säure Unlösliches	59,36	Proc.
P_2O_5	2,32	"
Fe_2O_3	6,62	"
Al_2O_3	8,66	"
CaO	17,40	"
MgO	3,88	"
Alkalien und Verluste	2,12	"

Ferner:

Farbstoff	10,4	Proc.
Feuchtigkeit	9,0	"
Mineralbestandtheile	15,7	"
Organische Beimengungen, Wasser 2c.	64,9	"

Aus diesen Analysen geht hervor, daß alle Angaben über die Darstellung des Lac-Dye der Wirklichkeit nicht ganz entsprechen, denn der Farbstoff ist darin in Form eines unlöslichen Lackes enthalten, und zwar hauptsächlich als Kalk-, in kleinerer Menge als Thonerdelack.

Die Hauptmenge des vorhandenen Thones wird wohl bei der Fällung des Farbstoffes mit Kalk hinzugegeben, damit sich der Niederschlag später besser formen läßt.

Der Farbstoff des Lac-Dye.

Aeltere Autoren hielten den Lac-Dye-Farbstoff geradezu für identisch mit demjenigen der Cochenille, so z. B. Pelletier und Persoz[1]). Erst Schützenberger[2]) sprach es deutlich aus, daß man trotz der großen Aehnlichkeit der beiden Farbstoffe doch nicht auf eine Identität derselben schließen dürfe, was auch mit den Erfahrungen praktischer Färber übereinstimmt.

Robert E. Schmidt[3]) hat endlich in einer ausführlichen, auf Anregung von Prof. Lunge in Zürich unternommenen Arbeit dargelegt, daß die färbende Substanz des Lac-Dye, obwohl derjenigen der Cochenille sehr nahe stehend, doch nicht mit ihr identisch ist. Es gelang ihm, sie rein darzustellen; sie erhielt den Namen Laccaïnsäure.

Laccaïnsäure.

Fein gepulverter Lac-Dye wird behufs Zersetzung der Lacke und Entfernung der anorganischen Bestandtheile mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure einige Zeit erwärmt.

Es wird abfiltrirt, ausgewaschen, bis Ammoniak im Filtrat keinen Niederschlag mehr giebt, und der Rückstand mit viel Wasser (auf 1 kg Lac-Dye wenigstens 30 Liter Wasser) ausgekocht; aus der filtrirten Lösung wird der Farbstoff in der Hitze mit neutralem Bleiacetat ausgefällt.

Der voluminöse, schwer filtrirbare Bleiniederschlag wird, nach dem Auswaschen mit heißem Wasser, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, zum Kochen erhitzt und filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen.

Obwohl der Farbstoff in Aether nur wenig löslich ist, wird er damit aus alkoholischer Lösung doch nicht ausgefällt. Das alkoholische Extract wird deshalb mit so viel Aether — mit dem 20- bis 40 fachen Volumen — versetzt, bis im Filtrat kein Niederschlag mehr entsteht. Von den ausgefällten Verunreinigungen wird sodann abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation hingestellt, das Verdunsten soll langsam vor sich gehen.

Die ersten Krystallisationen sind noch etwas aschehaltig, schließlich aber erhält man ganz aschefreie Krystalle.

Die Ausbeute ist sehr klein, 1 kg Lac-Dye lieferte im besten Falle 20 g reinen Farbstoff.

Die Laccaïnsäure bildet entweder ein bräunlich rothes, krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop scheinbar rhombische Tafeln) oder dunklere, krystallinische Krusten. Die Analysen ergaben im Mittel: 58,0 Proc. C und 4,1 Proc. H (also etwa 4 Proc. mehr Kohlenstoff als die Carminsäure enthält), woraus Schmidt die Formel $C_{16}H_{12}O_8$ berechnet.

Die Laccaïnsäure ist reichlich, aber langsam löslich in Alkohol, leicht

[1]) Persoz, Traité de l'impression des tissus. I, p. 552. — [2]) Schützenberger, Farbstoffe (deutsch von Schröder), 2. Aufl., II, S. 324. — [3]) Robert E. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1285.

löslich in Holzgeist, Amylalkohol, Aceton und Eisessig, etwas weniger in Wasser mit blutrother Farbe (läßt sich daraus mit Fuselöl vollständig ausschütteln), unlöslich in Ligroïn und Benzol, kaum in Aether.

Beim Erhitzen tritt bei 180° Zersetzung ein.

Die wässerige Lösung dieser ziemlich starken Säure zeigt folgende Reactionen:

Kaustische, kohlensaure Alkalien und Ammoniak bewirken eine intensive, fuchsrothe Fällung, Alkohol vervollständigt dieselbe.

Barytwasser: Violetter Lack.

Chlorbaryum: Ziegelrothe Fällung.

Chlorcalcium: Ziegelrothe Fällung.

Magnesiumsulfat und Ammoniak: Purpurrother Lack.

Alaun und Ammoniak: Carmoisinrother Lack.

Eisenvitriol: Vollständige Ausfällung des Farbstoffes als schwarzer Niederschlag.

Eisenchlorid: Schwarzfärbung ohne Fällung.

Zinntetrachlorid: Voluminöser, rother Niederschlag.

Die alkoholische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, durch Schütteln an der Luft aber wieder roth.

Der Farbstoff reducirt Fehling'sche Lösung nicht, leicht jedoch ammoniakalische Silberlösung.

Die Untersuchung des spectroskopischen Verhaltens der Laccaïnsäure ergab das interessante Resultat, daß das Absorptionsspectrum der alkalischen Lösung genau gleich ist dem der alkalischen Carminsäure-Lösungen, ebenso verhält es sich mit den neutralen wässerigen Lösungen. Ein Unterschied macht sich erst bemerkbar, wenn man die Lösung der beiden Farbstoffe in concentrirter Schwefelsäure untersucht, es zeigt sich dann, daß die Bänder des Laccaïnsäurespectrums gegenüber denen der Carminsäure um ihre ganze Breite nach dem Roth hin verschoben sind.

Kaliumsalz der Laccaïnsäure, $C_{16}H_9O_8K_3$ (?). Eine alkoholische Lösung der Säure wird mit alkoholischem Kali unter Eiskühlung in einer Wasserstoffatmosphäre gefällt. Feinflockiger, rothbrauner Niederschlag; backt beim Trocknen bei 100° zusammen. Hygroskopisch.

Baryumsalz, $C_{16}H_{10}O_8Ba$ (?). Aus einer wässerigen Laccaïnsäurelösung mit Chlorbaryum und Ammoniak. Braunrother Niederschlag.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Natriumacetat, wird die Säure leicht acetylirt, doch konnte das Einwirkungsproduct nicht krystallisirt, sondern nur als gelbes Harz erhalten werden.

Brom wirkt in eisessigsaurer Lösung leicht ein, aber auch hier war es nicht möglich, zu einem krystallisirenden Körper zu gelangen.

Wenn Laccaïnsäure mit verdünnter Salpetersäure (vom specif. Gew. 1,4, dazu das gleiche Volumen Wasser) im Rohre bei 160° erwärmt wird, so entsteht in reichlicher Menge Pikrinsäure.

Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure wurde kein dem Ruficoccin ähnlicher Körper erhalten, sondern eine schwarze, schwefelhaltige Substanz.

Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liefert neben Chlormethyl einen neuen, mikrokrystallinischen Körper, der erst durch Kochen mit Kalilauge und Ausfällen mit Säure ganz chlorfrei wird; er bildet einen feinen, rothbraunen Niederschlag, ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, dagegen leicht löslich, mit violettblauer Farbe, in Aetzalkalien. In Alkalicarbonaten aber ist er unlöslich. Diese Verbindung gab bei der Analyse Zahlen, aus denen die Formel $C_{26}H_{16}O_{11}$ abgeleitet wurde.

Verhalten der Laccaïnsäure bei der Kalischmelze.

Wird Laccaïnsäure mit 4 bis 5 Thln. Aetzkali und wenig Wasser so lange geschmolzen, bis eine Probe in Wasser sich bräunlichgelb auflöst, so wird, nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Aether, ein Product erhalten, das durch Wasserdampfdestillation in zwei Theile getrennt werden kann.

In dem mit Wasserdampf flüchtigen Theile wurde eine in weißen Nadeln krystallisirende, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Säure aufgefunden, ihr Schmelzpunkt liegt bei 142 bis 143°. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung. Aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Theile konnten drei Körper isolirt werden.

1. Eine in weißen Schuppen krystallisirende Verbindung, in Wasser ziemlich leicht löslich, vom Schmelzpunkt 285°. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Sie kann, gemäß der Analyse, die Formel $C_{10}H_6O_6$ oder $C_{10}H_8O_6$ besitzen.

2. Ein in feinen, langen Nadeln krystallisirender, in kaltem Wasser schwer löslicher Körper, vom Schmelzpunkt 169°, der mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Die Analyse desselben gab Zahlen, die auf eine Oxytoluylsäure, $C_8H_8O_3$, stimmen.

3. Eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz von geringer Krystallisationsfähigkeit, sie giebt mit Eisenchlorid eine schwarze Färbung.

Anwendung des Lac-Dye.

Man erhält mit Lac-Dye auf Wolle rothe Töne, ähnlich den mit Cochenille hervorgebrachten, doch weniger lebhafte. Sie sollen widerstandsfähiger gegen Licht und das Walken mit Alkalien sein, als jene.

Vor dem Färben wird der Farbstoff mit Zinnlösung und etwas Salzsäure zerrieben und 12 Stunden stehen gelassen (siehe oben), er wird dadurch erweicht und ein Theil der Mineralbestandtheile geht in Lösung. Sonst wird gerade so wie mit Cochenille gefärbt, häufig werden auch die beiden Farbstoffe vereint angewendet.

R. E. Schmidt hat vergleichende Färbeversuche mit reiner Laccaïnsäure und reiner Carminsäure ausgeführt; dieselben ergaben nur geringe Unterschiede. Laccaïnsäure wird etwas rascher aufgenommen und widersteht besser dem Seifen.

Farbstoffe der Naphtalinreihe.

Farbstoff des Lapachoholzes (Taiguholz).

Im Jahre 1858 hat Arnaudon[1]) im Lapacho- oder Taiguholz (von verschiedenen südamerikanischen Bigoniaceen abstammend) einen in gelben Prismen krystallisirenden Farbstoff entdeckt, die „Taigusäure". Er zog das Holz mit Alkohol aus und krystallisirte den Körper aus Alkohol und Aether um, der Schmelzpunkt desselben lag bei 135°.

Stein[2]) fand den gleichen Farbstoff in Grönhartholz (oder Greenheart). Dieses Holz (Bebeeren, Sipeiro, Sipiri) kommt von einem in Britisch Guyana, Surinam u. s. w. wachsenden großen Baume (Nectandra Rodiaei, Lauraceae ?), der besonders für Schiffsbauholz benutzt wird. Der Farbstoff befindet sich im Holze, sowie in der Rinde, in letzterer daneben etwa 10 Proc. Gerbsäure, weswegen sie auch pharmaceutische Verwendung findet.

Lapachol (Lapachonsäure), $C_{15}H_{14}O_3$.

Der Farbstoff wird dem Lapachoholz durch Sodalösung entzogen[3]).

10 Thle. des zerkleinerten Holzes werden mit einer Lösung von $^1/_2$ Thl. krystallisirter Soda in 8 Thln. Wasser ausgekocht, der rothbraune Auszug wird filtrirt und der Rückstand noch einige Male mit Soda behandelt. Aus der Lösung wird das Lapachol durch Salzsäure gefällt. Das Rohproduct kann entweder durch Aufnehmen in Aether, wobei Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben, gereinigt werden, oder besser auf solche Weise, daß man dasselbe mit Barytwasser auszieht[4]), indem man auf 100 g rohe Substanz 30 bis 35 g Barythydrat und 15 Liter Wasser nimmt; die aus einer derartigen Lösung gefällte Säure ist meist fast rein. Statt Baryt kann man auch Magnesia anwenden.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man das Lapachol in kleinen, gelben, monoklinen Prismen[5]), der Schmelzpunkt liegt nach Paternò bei 138°, nach Greene und Hooker[6]) bei 139,5 bis 140,5°.

Die Menge der reinen, aus dem Farbholz gewonnenen Substanz, beträgt etwa 5 Proc.

Lapachol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, in Chloroform und in Eisessig, weniger leicht in Aether. In Alkalien, alkalischen Erden und Alkalicarbonaten löst es sich mit braunrother Farbe.

Die Zusammensetzung des Körpers wird durch die Formel $C_{15}H_{14}O_3$ ausgedrückt.

---

[1]) Arnaudon, Compt. rend. 46, 1154. — [2]) Stein, Journ. f. prakt. Chem. 99, 1. — [3]) Paternò, Gaz. chim. ital. 12, 337. — [4]) Paternò und Caberti, ibid. 21, 374. — [5]) Panebianco, idid. 10, 80. — [6]) Greene und Hooker, Amer. chem. journ. 11, 267.

Das Lapachol verhält sich wie eine einbasische Säure und liefert rothe Salze.

Ammoniumsalz, $C_{15}H_{13}O_3NH_4$. Ziegelrothe Nadeln, verliert leicht Ammoniak.

Natriumsalz, $C_{15}H_{13}O_3Na + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 13,13 Thle. wasserfreies Salz.

Kaliumsalz, $C_{15}H_{13}O_3K + 5H_2O$. In 100 Thln. Wasser sind 33,88 Thle. Salz löslich.

Calciumsalz, $(C_{15}H_{13}O_3)_2Ca + 1^1/_2H_2O$. Ziegelrother, amorpher Niederschlag, geht beim Kochen in ein braunes, körniges Pulver über. In Wasser wenig löslich.

Strontiumsalz, $(C_{15}H_{13}O_3)_2Sr + 1^1/_2H_2O$. Braunrother Niederschlag.

Barymsalz, $(C_{15}H_{13}O_3)_2Ba + 7H_2O$. Feine, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Bleisalz, $(C_{15}H_{13}O_3)_2Pb$. Kann aus viel kochendem Alkohol in kleinen, braunrothen Nadeln erhalten werden.

Silbersalz, $C_{15}H_{13}O_3Ag$. Scharlachrothes Pulver.

Anilinsalz, $C_{15}H_{14}O_3C_6H_7N$. Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmelzpunkt 121 bis 122°.

Paratoluidinsalz, $C_{15}H_{14}O_3C_7H_9N$. Orangegelbe Blättchen, schmilzt bei 129,5 bis 130°.

Orthotoluidinsalz, $C_{15}H_{14}O_3C_7H_9N$. Gelbe Blättchen, Schmelzpunkt 135°.

Monoacetylderivat, $C_{15}H_{13}O_3(C_2H_3O)$. 2 Thle. Lapachol, 2 Thle. Natriumacetat und 5 Thle. Essigsäureanhydrid werden fünf bis sieben Minuten gekocht (bis die Lösung sich grün färbt), dann wird in Wasser gegossen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schwefelgelbe, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 82 bis 83°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Leicht, schon durch alkoholisches Ammoniak in der Kälte, verseifbar.

Wird Monoacetyllapachol in eisessigsaurer Lösung mit Brom erhitzt, so wird die Acetylgruppe eliminirt und durch Brom ersetzt, es entsteht Bromlapachol. Löst man die Acetylverbindung in auf 0° abgekühlter Salpetersäure vom specif. Gew. 1,48 auf, so fällt Wasser ein Mononitroderivat, $C_{15}H_{12}NO_2O_3(C_2H_3O)$, es krystallisirt aus Benzol in mennigrothen Tafeln und schmilzt bei 166 bis 168°.

Diacetylderivat, $C_{15}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$. Lapachol wird mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 15 Minuten lang gekocht. Das Reactionsproduct wird mit Aether gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Kleine, farblose Prismen oder Nadeln, Schmelzpunkt 131 bis 132°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Die Substanz löst sich in alkoholischem Kali, Säuren scheiden daraus Hydroisolapachon aus, dasselbe oxydirt sich aber sofort zu Isolapachon.

Constitution des Lapachols.

Auf Grund seiner ersten Untersuchungen kam Paternò zu der Ansicht, das Lapachol sei ein Derivat eines Oxy-α-Naphtochinons:

O, O, $—C_5H_9$, —OH

denn beim Erwärmen mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,38 entsteht daraus in reichlicher Menge (75 Proc. vom angewandten Lapachol) Phtalsäure und beim Destilliren mit Zinkstaub Naphtalin und Isobutylen.

Da Paternò ferner durch Erhitzen von Lapachol mit Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°) und rothem Phosphor einen bei 304 bis 306° siedenden Kohlenwasserstoff bekam, den er für β-Isoamylnaphtalin hielt, so nahm er an, die Seitenkette C_5H_9 habe die Structur:

$$—CH{=}CH—CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

und das Lapachol demzufolge die Constitution eines Isoamylen-Oxy-α-Naphtochinons:

O, O, $—CH{=}CH—CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$, —OH

Nach Hooker[1]) aber hat die Seitenkette $—C_5H_9$ die Structur:

$$—CH_2.CH{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3}.$$

Zunächst weist Hooker darauf hin, daß das β-Isoamylnaphtalin von Roux[2]) synthetisch aus Naphtalin, Isoamylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt worden ist, sich aber als mit dem Reductionsproduct des Lapachols nicht identisch erwiesen hat.

Durch Erhitzen von β-Oxy-α-Naphtochinon mit Isovaleraldehyd in Eisessiglösung bei Gegenwart von Salzsäure stellte Hooker ein Isomeres des Lapachols dar:

---

[1]) Hooker, Journ. chem. soc. **69**, 1355. — [2]) Roux, Bull. soc. chim. de Paris [2] **41**, 380 (1884).

$$C_{10}H_4O_2(H)(OH) + C_4H_9CHO = C_{10}H_4O_2(CH.OH.C_4H_9)(OH)$$

$$\text{I.} \quad = C_{10}H_4O_2(-CH{=}CH-CH<^{CH_3}_{CH_3})(-OH)$$

doch, da die Verbindung eine glänzende ziegelrothe Farbe besitzt, so ist sie wahrscheinlich als ein Derivat des *β-Naphtochinons*:

$$\text{II.} \quad C_{10}H_4(OH)(-CH{=}CH-CH<^{CH_3}_{CH_3})({=}O)({=}O)$$

Iso-β-Lapachol

aufzufassen.

Formel I. ist die von *Paternò* angenommene, sie kann aber nicht richtig sein, da das Reductionsproduct des Lapachols verschieden ist von demjenigen des Iso-β-Lapachols (I. und II. müßten das gleiche Product bei der Reduction liefern). Es bleiben somit für die Seitenkette $-C_5H_9$ nur noch zwei Möglichkeiten:

$$-CH_2.CH{=}C<^{CH_3}_{CH_3} \quad \text{und} \quad -CH_2-CH_2-C{\lessdot}^{CH_2}_{CH_3}.$$

1. 2.

Da Lapachol in Derivate des *Isolapachols* überzuführen ist, so ist der Fall 2 auszuschließen, das Lapachol hat also sehr wahrscheinlich die Constitutionsformel:

$$C_{10}H_4O_2(-CH_2-CH{=}C<^{CH_3}_{CH_3})(-OH)$$

Die von **Paternò** durch Reduction von Lapachol mit Jodwasserstoff und Phosphor erhaltene, für *β*-**Isoamylnaphtalin** angesprochene Verbindung ist nach **Hooker** ein Gemisch zweier Isomeren von der Formel:

$$C_{10}H_6\langle{}^{C_5H_9}_{O}\rangle ,$$

die als *α*- und *β*-**Lapachan** bezeichnet werden, von der Formel:

$—CH_2—CH_2—C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ (O-Brücke) $—CH_2—CH_2—C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$

α-Lapachan *β*-Lapachan

Unter dem Einfluß von Mineralsäuren wird das Lapachol in die beiden isomeren **Lapachone**[1]) übergeführt, es bildet sich hier zuerst ein Additionsproduct von Wasser, das aber unter Wasserabspaltung, wobei sich die Hydroxylgruppe des Naphtalinkernes betheiligt, in die Anhydride übergeht:

$—CH_2—CH_2—C(OH)\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$, $—OH$ $=$ $—CH_2—CH_2\searrow C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$

α-Lapachon

$—CH_2—CH_2—C(OH)\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$, $=O$ $=$ $—CH_2—CH_2—C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$, $=O$

β-Lapachon

α-**Lapachon**[2]) entsteht beim Erhitzen (1/4 Stunde) von 2 g Lapachol in 20 ccm Eisessig mit 5 ccm HCl (specif. Gew. 1,2). Hellgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 117°. Geht durch Auflösen in Vitriolöl in *β*-**Lapachon** über.

β-**Lapachon**[3]), ein Derivat des *β*-**Naphtochinons**, wird direct aus Lapachol erhalten, wenn man dieses mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure schüttelt und darauf in Wasser gießt. Orangerothe Nadeln, Schmelzpunkt

[1]) **Hooker**, Journ. chem. soc. 61, 611; **Paternò** und **Caberti**, Gaz. chim. ital. 21, 374. — [2]) **Hooker**, Journ. chem. soc. 61, 635. — [3]) **Paternò**, Gaz. chim. ital. 12, 372; **Hooker**, l. c.

155 bis 156°. Löst sich mit intensiv orangerother Farbe in Salzsäure und geht damit zuerst in Chlorhydrolapachol:

O
$—CH_2—CH_2—C<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$
—OH Cl
O

und dann in α-Lapachon über.

Brom-β-Lapachon. Wird eine eiskalte Lösung von 20 g Lapachol in 400 ccm Chloroform in ein abgekühltes Gemisch von 22 g Brom und 200 ccm Chloroform gegossen und das Chloroform rasch abdestillirt, so bildet sich Brom-β-Lapachon:

O
$—CH_2—CH—C<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$
=O Br
O

Orangerothe Tafeln oder Nadeln, Schmelzpunkt 139 bis 140°.

Brom-β-Lapachon geht beim Kochen mit 1 procentiger Natronlauge über in Dioxyhydrolapachol:

O OH
$—CH_2—CH—C<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$
—OH OH
O

Feine Nadeln, Schmelzpunkt 181 bis 182°.

Löst man das Dioxyhydrolapachol in concentrirter Schwefelsäure auf, so gehen, wie Hooker fand, drei Reactionen neben einander her, es bilden sich:

1. Hydroxy-β-Lapachon, 2. Hydroxyisolapachol, 3. Isopropylfuran-α-Naphtochinon und Isopropylfuran-β-Naphtochinon:

1.

O OH
$—CH_2—CH—C<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$
—OH OH
O

O
$—CH_2—CH—C<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$
=O OH
O

Hydroxy-β-Lapachon

2.

$$C_{10}H_4O_2\text{—}CH_2\text{—}CH(OH)\text{—}C(OH)\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix} = C_{10}H_4O_2(OH)\text{—}CH_2\text{—}C(OH){=}C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$$

nicht isolirtes Zwischenproduct

$$C_{10}H_4O_2(OH)\text{—}CH_2\text{—}CO\text{—}CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$$

$$C_{10}H_4O_2(OH)\text{—}CH{=}C(OH)\text{—}CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$$

Hydroxyisolapachol

Hier findet also ein Uebergang vom Lapachol zum Isolapachol statt.

Hydroxyisolapachol spaltet weiter Wasser ab und zwar in verschiedenem Sinne:

3.

$$C_{10}H_4O_2(OH)\text{—}CH{=}C(OH)\text{—}CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}. =$$

$$C_{10}H_4O_2\text{—}CH{=}C(\text{—}O\text{—})\text{—}CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$$

Isopropylfuran-α-Naphtochinon

$$C_{10}H_4O_2\text{—}CH{=}C(\text{—}O\text{—})\text{—}CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$$

Isopropylfuran-β-Naphtochinon

Farbstoff der Lomatia.

Lomatia ilicifolia und Lomatia longifolia (Proteaceen) wachsen in den höheren Regionen des südöstlichen Theiles von Neu-Süd-Wales und des nordöstlichen Theiles von Victoria (Australien).

In den Samen dieser beiden Pflanzen fand Rennie [1]) einen gelben Farbstoff, das Lomatiol, der nahe verwandt ist mit dem Lapachol. Der Entdecker hielt ihn für ein Hydroxylapachol, Hooker [2]) zeigte später, daß er sich vom Isolapachol ableitet und ein Oxyisolapachol vorstellt.

Lomatiol, $C_{15}H_{14}O_4$.

Die Lomatiasamen werden mit kochendem, schwach essigsaurem Wasser ausgezogen, der Farbstoff scheidet sich beim Abkühlen des Filtrates krystallinisch aus. Zwei- bis dreimal aus heißem essigsaurem Wasser umkrystallisirt, bildet er gelbe Nadeln, der Schmelzpunkt liegt bei 127°.

Das Lomatiol löst sich leicht in Alkohol und Aether, ebenso in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Es kommt ihm die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ zu.

Barytumsalz, $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ba + H_2O$ (bei 100°). Orangefarbene Nadeln.

Calciumsalz, $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$. Schwarzrothe Krystallkörner.

Silbersalz, $C_{15}H_{13}O_4Ag + H_2O$. Kastanienbraunes, krystallinisches Pulver.

Diacetylderivat, $C_{15}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. Lomatiol wird zwei bis drei Minuten mit Essigsäureanhydrid und ganz wenig Chlorzink gekocht. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 82°.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert der Farbstoff Phtalsäure und Essigsäure.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Löst man Lomatiol in wenig concentrirter Schwefelsäure und gießt sofort in Wasser, so erhält man einen aus verdünntem Alkohol in rothen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 110 bis 111°, er hat die Formel $C_{15}H_{12}O_3$ und ist nach Hooker ein Dehydro-β-Lapachon.

Läßt man jedoch die schwefelsaure Lösung längere Zeit stehen, so nimmt das Dehydrolapachon 1 Mol. H_2O auf und geht über in das Oxy-β-Lapachon (in das gleiche, das auch aus Dioxyhydrolapachol mit concentrirter Schwefelsäure entsteht); rothe Nadeln, Schmelzpunkt 204°.

Es muß deshalb im Lomatiol die Hydroxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom stehen, an dem sich die beiden $—CH_3$-Gruppen befinden, somit ergeben sich nun folgende Constitutionsformeln:

---

[1]) Rennie, Journ. chem. soc. 67, 784. — [2]) Hooker, ibid. 69, 1381.

Lomatiol = Dehydro-β-Lapachon

= Oxy-β-Lapachon

Farbstoffe der Anthracenreihe.

Krapp [1]).

Der früher so außerordentlich wichtige Farbstoff „Krapp" ist die Wurzel verschiedener Arten der Gattung Rubia (Rubiaceen) = Färberröthe, hauptsächlich von Rubia tinctorum. Es finden sich in derselben eine Anzahl von Abkömmlingen des Anthrachinons.

Es ist kein Zweifel, daß die hauptsächlichsten Farbstoffe des Krapps in Form von Glycosiden, die mehr oder weniger leicht gespalten werden, in der Wurzel vorhanden sind.

Glycoside des Krapps.

I. Ruberythrinsäure = Glycosid des Alizarins.

Die Ruberythrinsäure wurde von Rochleder [2]) 1851 in den mit heißem Wasser bereiteten Auszügen des Krapps entdeckt und rein dargestellt.

Etwas früher isolirte Schunck [3]) ebenfalls ein Krappglycosid, dem er den Namen Rubian gab; Rochleder hielt dasselbe für unreine Ruberythrinsäure,

---

[1]) Eine vorzügliche Monographie des Krapps findet sich in dem Werke von Schützenberger: Die Farbstoffe u. s. w., deutsche Bearbeitung von Schröder, 1870. Alles, was bis zu jenem Zeitpunkte über Geschichte, Botanik, Chemie und technische Verwendung des Krapps bekannt war, ist darin erschöpfend behandelt. Es muß deswegen auf diese Arbeit verwiesen werden und sollen hier nur die seit jener Zeit gemachten Erfahrungen eingehender berücksichtigt werden. — [2]) Rochleder, Ann. Chem. Pharm. 80, 324. — [3]) Schunck, ibid. 66, 176.

und es zeigten später Liebermann und Bergami[1]) die Richtigkeit dieser Auffassung, die beiden Verbindungen sind in der That identisch.

Die letztgenannten Forscher verbesserten die Darstellungsmethode insofern, als sie die Krappwurzel mit Alkohol extrahirten, worin die Glycoside schwerer löslich sind als die Farbstoffe, im Uebrigen folgen sie Rochleder's Methode. Man erhält etwa 0,1 Proc. Ruberythrinsäure vom Gewichte der Wurzel.

Den Schmelzpunkt fanden Liebermann und Bergami bei 258 bis 260°.

Der Körper zerfällt leicht, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, zu Alizarin und Glycose.

Rochleder, welcher der Ruberythrinsäure die Formel $C_{20}H_{22}O_{11}$ gab, formulirte diese Spaltung:

$$C_{20}H_{22}O_{11} = H_2O + \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Nach Gräbe und Liebermann[2]) aber besitzt das Glycosid die Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_{14}$ und die Spaltung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Ruberythrinsäure ist neuerdings von A. G. Perkin und Hummel[3]) in der Chay-Wurzel aufgefunden worden.

Der Körper färbt gebeizte Zeuge nicht.

Für die Constitution der Ruberythrinsäure kann man zunächst die Formel:

$$C_{14}H_6O_2{<}\begin{matrix}OC_6H_7O\,.\,(OH)_4\\ OC_6H_7O(OH)_4\end{matrix}$$

annehmen, da sie ein Octoacetylderivat liefert, andererseits aber wäre auch die Formel:

$$C_{14}H_6O_2{<}\begin{matrix}O\,.\,C_{12}H_{14}O_8(OH)_7\\ OH\end{matrix},$$

wonach der Zuckerrest eine Biose ist, in Betracht zu ziehen, da nur dadurch der Charakter einer starken einbasischen Säure, den Ruberythrinsäure in der That besitzt, genügend erklärt wird (L. u. B.).

Octoacetylderivat, $C_{26}H_{20}O_6(C_2H_3O_2)_8$. Entsteht aus Ruberythrinsäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 230°. Schwer in Alkohol, leicht in Eisessig löslich (L. u. B.).

Schunck und Marchlewski[4]) haben von der Ruberythrinsäure nach Schotten-Baumann's Methode unter verschiedenen Bedingungen ein Hexa- und ein Heptabenzoylderivat dargestellt.

II. Glycosid des Rubiadins.

Von Schunck und Marchlewski[5]) wurde in den wässerigen Decocten der Krappwurzel noch ein zweites Glycosid, dasjenige des Rubiadins, auf-

[1]) Liebermann und Bergami, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2241. — [2]) Gräbe und Liebermann, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 296. — [3]) A. G. Perkin und Hummel, Journ. chem. soc. 63, 1180. — [4]) Schunck und Marchlewski, ibid. 65, 187. — [5]) Dieselben, ibid. 63, 969, 1137.

gefunden. Der Auszug wird mit Bleiacetat gefällt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, wodurch ein zweiter Bleilack entsteht. Nach dem Zerlegen desselben mit verdünnter Schwefelsäure wird das Filtrat von Schwefelblei (nach dem Neutralisiren mit Bleicarbonat) mit Salzsäure gekocht. Es scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag aus, von welchem sich ein Theil in kochendem Alkohol löst. (Der unlösliche Rest dürfte von Rochleder's „Rubichlorsäure" herrühren.) Aus der alkoholischen Lösung wird zuerst mittelst Bleiacetat Alizarin, dann mit Barytwasser das Baryumsalz des Rubiadinglycosides gefällt. Das letztere wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt. Rubiadinglycosid krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 270° (unter Zersetzung). Es ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in kochendem Alkohol oder in Aether. Es löst sich zwar in kochender Kalilauge, nicht aber in Kaliumcarbonatlösung und Kalkwasser.

Dieses Glycosid hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_9$, es wird nur durch concentrirte Schwefel- oder Salzsäure gespalten zu Rubiadin und Glycose:

$$C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = \underset{\text{Rubiadin}}{C_{15}H_{10}O_4} + C_6H_{12}O_6.$$

Pentaacetylderivat, $C_{21}H_{15}O_9(C_2H_3O)_5$. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 237°.

Bei der Discussion über die verschiedenen für das Rubiadinglycosid möglichen Constitutionsformeln gelangt Marchlewski zu der folgenden als der wahrscheinlichsten:

```
            CH2OH
            |
            CH.OH
            |
            CH
           /|
          / CH—OH        OH
         O  |            |   CO
          \ CH—OH       / \ / \ / \
           \|          |   |   |   |
            CH—O—O—————|   |   |   |
                        \ / \ / \ /
                         |   CO
                         CH3
```

Farbstoffe des Krapps.

I. Alizarin. 1,2-Dioxyanthrachinon.

```
                   OH
           CO      |
      / \ / \ / \ 
     |   |   |   |—OH
     |   |   |   |
      \ / \ / \ /
           CO
```

Entdeckt in der Krappwurzel von Robiquet und Colin[1]) 1826 (der Name ist von „Alizari", der Bezeichnung für orientalischen Krapp, hergenommen). Synthetisch dargestellt von Gräbe und Liebermann[2]) 1869, nachdem sie dasselbe als Abkömmling des Anthracens bezw. Anthrachinons erkannt hatten.

Es findet sich in der frischen Wurzel meist als Glycosid vor, besonders als Ruberythrinsäure, die schon durch Gährung (durch ein stickstoffhaltiges Ferment ?) gespalten wird.

Aus dem Krapp gewinnt man das Alizarin am besten nach dem Verfahren von Runge[3]) durch Extraction mit Alaunlösung.

A. G. Perkin und Hummel[4]) haben Alizarin auch in der Chay-Wurzel, von Oldenlandia umbellata, aufgefunden.

II. Purpurin. 1, 2, 4-Trioxyanthrachinon.

```
                 OH
            CO   |
    /\    /\    /\
   |  |  |  |  |  |—OH
    \/    \/    \/
            CO   |
                 OH
```

Das Purpurin ist ebenfalls schon von Robiquet und Colin im Krapp nachgewiesen, aber noch nicht rein (frei von Alizarin) dargestellt worden (1828). Dies gelang erst Runge[5]) und Debus[6])[7]).

Die richtige Zusammensetzung, $C_{14}H_8O_5$, wurde von Strecker[8]) erkannt, der es als Oxyalizarin auffaßte.

Künstlich ist das Purpurin zuerst von De Lalande[9]) dargestellt worden.

Auch das Purpurin findet sich in der Krappwurzel jedenfalls als Glycosid vor, doch ist dasselbe weit unbeständiger als das Alizaringlycosid, denn es zerfällt schon beim Erwärmen seiner Lösung in schwefliger Säure mit einer Mineralsäure auf 50 bis 60°, während Ruberythrinsäure erst bei 100° gespalten wird. Darauf gründet sich das bekannte Verfahren von Kopp[10]) zur Darstellung von Purpurin aus Krapp. Man kann auch Purpurin von Ali-

[1]) Robiquet und Colin, Ann. chim. phys. 34, 225. — [2]) Gräbe und Liebermann, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 300; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 14, 332, 505; 3, 359. — [3]) Runge, Journ. f. prakt. Chem. 5, 363. — [4]) A. G. Perkin und Hummel, Journ. chem. soc. 63, 1167. — [5]) Runge, l. c.; Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen, 1835. — [6]) Debus, Ann. Chem. Pharm. 56, 351. — [7]) Eine vollkommene Zusammenstellung der Geschichte der Krappfarbstoffe findet sich in der Abhandlung von Gräbe und Liebermann (Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 291). Man vergleiche ferner die interessante Studie von Liebermann und S. Friedländer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2851) über die Untersuchung der alten Ausfärbungen von Alizarin und Purpurin bei Runge und Schützenberger. — [8]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 75, 20. — [9]) De Lalande, Jahresber. 1874, S. 486. — [10]) Kopp, Bull. soc. chim. [2] 2, 231.

zarin durch Umkrystallisiren aus heißer Alaunlösung, worin es leichter löslich ist, als Alizarin [1]), trennen, oder indem man in eine Lösung des Gemenges in Natronlauge CO_2 einleitet, wodurch nur Alizarin ausgefällt wird [2]) [3]).

III. Purpuroxanthin, Xanthopurpurin, 1,3-Dioxyanthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

Schützenberger und Schiffert [4]) fanden bei der Untersuchung von rohem Krapppurpurin, daß diesem noch einige andere Körper beigemengt sind, welche sich dank ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol und Benzol trennen lassen, es sind dies besonders das Xanthopurpurin und das Pseudopurpurin.

Das Xanthopurpurin ist in jenen Solventien leicht löslich, es krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln (ξανθὸς = gelb) vom Schmelzpunkt 262 bis 263°. Die Entdecker dieser Verbindung zeigten ferner, daß sie leicht durch Reduction von Purpurin mit Jodphosphor und Wasser oder mit alkalischer Zinnchlorürlösung entsteht; von Liebermann [5]) ist das letztgenannte Verfahren weiter ausgearbeitet worden.

Die Synthese des Xanthopurpurins wurde von Noah [6]) ausgeführt durch Erhitzen von 3,5-Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure und Schwefelsäure:

OH, COOH, —OH, COOH = OH, CO, —OH, CO + $2 H_2O$.

Das Purpuroxanthin bildet sich ferner auch beim Erhitzen von Purpuroxanthincarbonsäure (Munjistin).

Zu Purpurin läßt sich das Xanthopurpurin zurückverwandeln, wenn man es mit Alkalien an der Luft kocht [7]).

Nach Schützenberger und Schiffert giebt Xanthopurpurin auf Thonerdebeize eine gelbe Farbe, die aber beim Aviviren zerstört wird.

Ein Dimethyläther (hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 180°), sowie ein Diäthyläther (Schmelzpunkt 170°) des Purpuroxanthins sind von Plath [8]) dargestellt worden, ein Diacetylderivat (gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 183 bis 184°) von Liebermann.

---

[1]) Schunck und Römer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 551. — [2]) Auerbach, ibid. 4, 979. — [3]) Liebermann u. Friedländer, l. c. — [4]) Schützenberger u. Schiffert, Bull. soc. chim. 4, 12. — [5]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 214. — [6]) Noah, ibid. 241, 266. — [7]) Rosenstiehl, Ann. chim. phys. [5] 18, 224. — [8]) Plath, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1204.

IV. Purpuroxanthincarbonsäure, Munjistin, $C_{14}H_5(OH)_2O_2CO_2H$.

Bei Gelegenheit der Reinigung einer größeren Menge Rohpurpurins entdeckten Schunck und Römer[1]) eine neue Substanz, die Purpuroxanthincarbonsäure. Sie findet sich hauptsächlich in den Mutterlaugen, die beim Umkrystallisiren des Purpurins aus Alkohol erhalten werden[2]). Diese dampft man zunächst zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit Wasser, worin sich hauptsächlich die Säure auflöst, die durch etwas Salzsäure niedergeschlagen wird. Zur Entfernung anderer Beimengungen wird nun noch mit Barytwasser gekocht, bis nichts mehr davon aufgenommen wird, das unlösliche Barytsalz der Purpuroxanthinsäure wird sodann mit Salzsäure zerlegt, die Säure krystallisirt man aus Alkohol und darauf aus Eisessig um[3]).

Sie krystallisirt aus wässerigem Alkohol in goldglänzenden, wasserhaltigen Nadeln, aus Eisessig in wasserfreien, goldgelben Blättchen und schmilzt bei 231°.

Sie löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in Aether, Benzol, heißem, wasserhaltigem Alkohol und kochendem Eisessig. In Alkalien und in Ammoniak löst sich die Säure mit rother, zwischen der des Purpurins und Purpuroxanthins stehender Farbe, in Alkalicarbonaten mit gelber und in kochender Alaunlösung mit intensiv orangegelber Farbe. Ihre Salze sind roth bis orange. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (bei 232 bis 233°) oder beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Purpuroxanthin und CO_2.

Diese Purpuroxanthincarbonsäure ist identisch mit dem von Stenhouse[4]) in der Munjeet, der Wurzel von Rubia munjista (einer in Indien zum Färben benutzten und früher auch nach England importirten Rubiacee) aufgefundenen Munjistin und vielleicht auch mit dem von Rosenstiehl[5]) beschriebenen ε-Purpurin, wenn dasselbe nicht ein Gemenge ist.

Vor einigen Jahren haben A. G. Perkin und Hummel[6]) das Munjistin auch in der Wurzel der indischen Rubia sikkimensis (aus der Gegend von Sikkim und östlich der Khasia und der Naga Hills) nachgewiesen (neben Purpuroxanthin).

Die Verbindung färbt mit Thonerde gebeizten und geölten Kattun orangeroth an, die Färbungen sind aber nicht licht- und seifenecht.

V. Rubiadin. 2,4-Dioxymethylanthrachinon[7]).

Das Rubiadinglycosid (s. oben) wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst, nach dreistündigem Stehen mit Wasser verdünnt und während zwei Stunden

[1]) Schunck und Römer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 172, 790. — [2]) Die von Schützenberger und Schiffert bei der Untersuchung von rohem Purpurin isolirte „matière jaune“ dürfte wohl zum größten Theil Munjistin gewesen sein. — [3]) Ein anderes Verfahren zur Darstellung der Purpuroxanthincarbonsäure siehe Plath, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 616. — [4]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 130, 325. — [5]) Rosenstiehl, Compt. rend. 84, 559. — [6]) A. G. Perkin und Hummel, Journ. chem. soc. 63, 1157. — [7]) Schunck und Marchlewski, ibid. 63, 969 1137; 65, 182.

auf 100° erwärmt. Das ausgeschiedene *Rubiadin* krystallisirt man zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol um.

Es bildet gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 290°, ist unlöslich auch in kochendem Wasser, in Schwefelkohlenstoff und Kalkwasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe.

Das Rubiadin ist ein *Methyldioxyanthrachinon*; die Methylgruppe muß, da es bei der Oxydation mit Chromsäure *Phtalsäure* liefert, im hydrooxylirten Kerne sich befinden.

Da es seinem ganzen Verhalten nach als ein *Homologes des Purpuroxanthins* aufzufassen ist, so kämen für das Rubiadin etwa folgende Constitutionsformeln in Betracht:

OH, CO, CH_3, OH, CO
I.

OH, CO, OH, CH_3, CO
II.

OH, CO, CH_3, OH, CO
III.

OH, CO, OH, CO, CH_3
IV.

Formeln II. und III. sind ausgeschlossen wegen der Oxydation zu Phtalsäure.

Durch Condensation von *Benzoësäure* mit *Dioxyparatoluylsäure*:

OH, COOH, CH_3, OH, COOH

wurde ein *Methylpurpuroxanthin* von der Formel I. erhalten, welches nicht identisch war mit Rubiadin, so daß für dieses vermuthlich die Formel IV. angenommen werden kann.

VI. Purpurin-1-Carbonsäure, Pseudopurpurin, $C_{12}H_4.(CO)_2.(OH)_3.CO_2H$.

Im rohen, nach Kopp's Verfahren aus dem Krapp bereiteten Purpurin entdeckten Schützenberger und Schiffert[1]) noch einen weiteren Farbstoff, das Pseudopurpurin, der sich vom Purpurin und Xanthopurpurin durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol und Benzol unterschied; er bildet den größten Theil der Krappbestandtheile.

Man stellt es am zweckmäßigsten dar, wenn man Rohpurpurin mit Alkohol behandelt, wodurch die Hauptmenge des Purpurins in Lösung geht, dann das Rohpseudopurpurin zuerst mehrmals mit Chloroform auszieht und schließlich den Rest aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt[2]). Es bildet kleine, rothe Blättchen vom Schmelzpunkt 218 bis 220°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, schwer löslich in kochendem Benzol und Chloroform. Es löst sich mit orangerother Farbe in Alkalicarbonaten, Alkohol fällt daraus die Salze, die mit Wasser theilweise dissociiren. In Alaunlösung löst es sich etwas, gleichzeitig entsteht aber ein unlöslicher Thonerdelack.

Schützenberger und Schiffert gaben dem Pseudopurpurin die Formel $C_{20}H_{12}O_9$; Gräbe und Liebermann[2]) dagegen meinten, die von den Entdeckern gefundenen Analysenzahlen stimmten genügend auf die Formel eines Tetraoxyanthrachinons, $C_{14}H_4(O_2)(OH)_4$.

Schon Schützenberger und Schiffert machten die Wahrnehmung, daß Pseudopurpurin beim Erhitzen leicht in Purpurin übergeht, später haben Rosenstiehl[3]) und Plath[4]) auf diese Reaction hingewiesen und sie näher untersucht. Während Plath der Verbindung die Formel $C_{14}H_8O_6$ beilegte und es als wahrscheinlich hinstellte, daß sie einst als Carbonsäure des Purpurins betrachtet werden müsse, obwohl ihre Formel nicht recht damit in Einklang zu bringen sei, hat Rosenstiehl[5]) kurze Zeit später ein sorgfältig gereinigtes Präparat analysirt und für dasselbe die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_7$ gefunden, daraufhin konnte er behaupten, Pseudopurpurin sei Purpurincarbonsäure. Liebermann und Plath[6]) schlossen sich dieser Ansicht vollkommen an.

Der Uebergang von Pseudopurpurin zu Purpurin erfolgt quantitativ beim Erhitzen auf 180 bis 195° unter Abspaltung von CO_2, aber auch schon beim kurzen Kochen mit Kalilauge, sowie bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkohol geht dieser Zerfall vor sich. (Die Zersetzung mit Alkohol ist schon von Schützenberger beobachtet worden.) Erhitzt man die Säure mit Essigsäureanhydrid auf 180°, so entsteht Triacetylpurpurin (Plath).

Versetzt man in kochendem Wasser suspendirtes Pseudopurpurin mit Brom, so wird Monobrompurpurin gebildet.

---

[1]) Schützenberger und Schiffert, Bull. soc. chim. de Paris 4, 13; Bull. soc. indust. de Mulhouse 34, 70. — [2]) Gräbe und Liebermann, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 305. — [3]) Rosenstiehl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1546. — [4]) Plath, ibid. 10, 614. — [5]) Rosenstiehl, ibid. 10, 1178. — [6]) Liebermann und Plath, ibid. 10, 1618.

Da die Säure die Carbonate der Erdmetalle zersetzt und mit diesen unlösliche Salze bildet, so färbt sie gebeizte Zeuge nur in destillirtem Wasser an, zum Unterschied von Purpurin, das auch in kreidehaltigem Wasser färbt. Aus diesem Grunde färbt sie bei Gegenwart von Calciumcarbonat gebeizte Zeuge nicht an.

Die mit Pseudopurpurin erhaltenen Nüancen sind dieselben wie die mit Purpurin erzielten, sie verschießen aber gänzlich beim Aviviren.

Rubichlorsäure (Chlorogenin) und Chlororubin.

Die Rubichlorsäure ($C_{14}H_8O_9$?) wurde 1851 von Rochleder[1]) in der Wurzel, bald darauf von Willigk[2]) im Kraute von Rubia tinctorum aufgefunden. Schwarz[3]) will sie auch im Kraute von Asperula odorata, Galium verum und Galium aparine, sowie in den chinesischen Gelbschoten (von Gardenia grandiflora) nachgewiesen haben. In neuerer Zeit haben A. G. Perkin und Hummel diese Verbindung auch aus der Chay-Wurzel isolirt.

Die Rubichlorsäure ist jedenfalls identisch mit Schunck's[4]) Chlorogenin aus der Krappwurzel. Die amorphe, leicht in Wasser und in Alkohol, ferner in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Säure zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Ameisensäure und Chlororubin.

Chlororubin bildet ein dunkelgrünes, amorphes Pulver, das sich in Alkalien mit blutrother Farbe löst.

Das „grüne Alizarin", das man nach Kopp's Verfahren erhielt, wenn man die Krappwurzel mit schwefliger Säure extrahirte und nach dem Ausfällen des Purpurins, durch Erwärmen mit Salzsäure auf 50 bis 60°, das Alizarin bei 100° abschied, verdankte seine Farbe einer Beimengung von Chlororubin. In neuerer Zeit scheinen diese Verbindungen nicht mehr untersucht worden zu sein, übrigens dürften sie auch vielleicht aus der Liste der einheitlichen Krappbestandtheile gestrichen werden[5]).

Einige früher als besondere Krappfarbstoffe beschriebene Substanzen, das Rubiacin, Rubiafin, Rubiagin, Rubianin, die Rubiacinsäure, das Rubirethrin und Verantin, das Erythrozym u. s. w. sind wohl keine einheitlichen Verbindungen, sondern vermuthlich Gemische gewesen.

Anthracenderivate der Rhabarberwurzel.

In der Wurzel der Rhabarberarten (Rheum) finden sich zwei Anthracenabkömmlinge, die Chrysophansäure und das Emodin, beides Substanzen, welche keine Farbstoffe sind.

---

[1]) Rochleder, Ann. Chem. Pharm. 80, 327. — [2]) Willigk, ibid. 82, 339. — [3]) Schwarz, ibid. 80, 333. — [4]) Schunck, ibid. 66, 174; 87, 344. — [5]) C. Liebermann, Privatmittheilung.

I. Chrysophansäure, $C_{12}H_5.CH_3(CO)_2(OH)_2$.

Die Chrysophansäure wurde von Schloßberger und Döpping[1]) in der Rhabarberwurzel, Rheum officinale (Polygonaceae), entdeckt und wurde später auch noch in verschiedenen Rumexarten u. s. w.[2]) aufgefunden.

Aus der Rhabarberwurzel gewinnt man sie nach Warren de la Rue und Müller[3]), indem man die zuerst mit Wasser extrahirten Wurzeln nach dem Trocknen mit Benzol auszieht.

Der nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibende Krystallbrei wird mit Soda ausgekocht[4]), das Emodin geht mit blutrother Farbe in Lösung, die Chrysophansäure bleibt ungelöst zurück.

Die Chrysophansäure wird aus Alkohol umkrystallisirt und bildet dann goldglänzende Nadeln oder Tafeln (der Name aus χρυσός = Gold und φαίνω = ich scheine, zusammengestellt). Die Verbindung wird erst durch Trocknen bei 115° im Kohlensäurestrom vom Wasser vollständig befreit. Ihr Schmelzpunkt liegt nach Liebermann und Seidler[5]) bei 162°, nach Hesse[6]) bei 178°.

Die Chrysophansäure ist eine nur schwach saure Verbindung, sie löst sich zwar in Kalilauge mit dunkelrother Farbe, aber nur schwer in Ammoniak und nicht mehr in Alkalicarbonaten[7]).

Die Chrysophansäure, welche beim Destilliren mit Zinkstaub Methylanthracen liefert und zwei Hydroxyle besitzt, hat die Constitution eines Methyldioxyanthrachinons. Färbende Eigenschaften kommen ihr nicht zu.

II. Emodin, $C_{12}H_4(CH_3)(OH)_3(CO)_2$.

Neben Chrysophansäure findet sich in der Rhabarberwurzel zu 2 Proc. ein anderes Anthracenderivat, das Emodin, das auch in Form von Glycosiden als Frangulin und Polygonin in der Natur vorkommt, ferner sind Emodinmethyläther von A. G. Perkin und Hummel in der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana (siehe diese) aufgefunden worden.

Es wird entweder aus Rhabarberwurzel nach der Methode von Warren de la Rue und von Rochleder oder aus dem aus der Faulbaumrinde dargestellten Frangulin gewonnen. (Daher der Name Frangulinsäure für Emodin bei den älteren Autoren.) Frangulin wird zu diesem Zwecke mit verdünnter Salzsäure gekocht.

Emodin bildet orangerothe, seidenglänzende Nadeln oder bis zwei Zoll lange, klinorhombische Prismen, es schmilzt bei 253 bis 254°. Es ist mäßig löslich in Benzol, leichter in Alkohol, Amylalkohol und in Eisessig. Alkalilaugen lösen es mit rother, Ammoniak mit violettrother Farbe.

---

[1]) Schloßberger und Döpping, Ann. Chem. Pharm. 50, 213. — [2]) Eine vollständige Zusammenstellung der älteren Literatur über diesen Gegenstand findet man in Husemann, Die Pflanzenstoffe, 1871. — [3]) Warren de la Rue und Müller, Journ. chem. soc. 10, 300. — [4]) Rochleder, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 373. — [5]) Liebermann und Seidler, Ann. Chem. 212, 36. — [6]) O. Hesse, ibid. 284, 193. — [7]) Die übrigen Eigenschaften vergl. Beilstein, Handbuch III, 1897, S. 452.

Beim Glühen mit Zinkstaub liefert es Methylanthracen, es besitzt demnach (nach Liebermann) die Constitution eines Trioxymethylanthrachinons und verhält sich also zur Chrysophansäure wie Purpurin zum Alizarin [1].

Emodin färbt gebeizte Zeuge nicht.

Glycoside des Emodins.

I. Frangulin.

Binswanger [2]) beobachtete zuerst in der Rinde von Rhamnus frangula, des gewöhnlichen, in ganz Mitteleuropa verbreiteten Faulbaumes, eine Substanz, welche von ihm Rhamnotoxin genannt wurde; Casselmann [3]) stellte sie später rein dar und gab ihr den Namen Frangulin. Die Rinde des Faulbaumes wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, die Extracte säuert man mit Salzsäure an, kocht den Niederschlag mit Kalilauge aus und fällt wieder mit Säure [4]), oder die Rinde wird mit Holzgeist extrahirt u. s. w. [5]). Das rohe Frangulin wird zweckmäßig aus heißem Alkohol [6]) umkrystallisirt.

Citronengelbe, seidenglänzende Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 226°. Unlöslich in Wasser und kaltem Aether, löslich in warmem Alkohol und in kochendem Benzol.

Die Glycosidspaltung des Frangulins beim Kochen mit verdünnten Säuren zu Emodin (Frangulinsäure) und Zucker wurde zuerst von Faust [7]) beobachtet. Nach der genauen Untersuchung von Thorpe und Miller hat Frangulin die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_9$ [wie auch schon von Schwabe [8]) gefunden wurde], es wird gespalten zu Emodin und Rhamnose nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}.$$

II. Polygonin.

Aus der Wurzelrinde von Polygonum cuspidatum, einer in China, Japan und Indien gemeinen Knöterichart (in China „Kan-yen, Wu-tzu“ genannt) hat A. G. Perkin [9]) mittelst Alkohol ein anderes Glycosid des Emodins, das Polygonin, extrahirt. Es krystallisirt in orangegelben, feinen Nadeln, welche bei 202 bis 203° schmelzen.

Die Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_{10}$ hat, wird durch Kochen mit Säure gespalten:

---

[1]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 173. — [2]) Binswanger, Repert. Pharm. 104, 151. — [3]) Casselmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 77. — [4]) Enz, Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 16, 106. — [5]) Thorpe und Robinson, Journ. chem. soc. 57, 44; Thorpe u. Miller, ibid. 61, 1. — [6]) Liebermann und Waldstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1775. — [7]) Faust, Ann. Chem. Pharm. 165, 230. — [8]) Schwabe, Arch. f. Pharm. 226, 569. — [9]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 67, 1084.

$$C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Die Art des Zuckers konnte noch nicht ermittelt werden.

Schwabe und Thorpe und Miller scheinen übrigens das Polygonin auch in der Faulbaumrinde aufgefunden zu haben.

Anthracenderivate der Aloë.

Die Gattung Aloë gehört zur Familie der Asphodeloïdeae (Liliaceen), die Pflanzen, deren Heimath Afrika (Cap) ist, werden in Ost- und Westindien, Griechenland u. s. w. cultivirt.

Der getrocknete, verhärtete Saft derselben ist die bekannte, pharmaceutisch wichtige Droge: Aloë, zu deren Gewinnung die dicken, fleischigen Blätter der Pflanze nach dem Abschneiden aufgehängt werden, so daß der Saft frei ausfließt.

Je nach Herkunft unterscheidet man verschiedene Aloë-Sorten:

Cap-Aloë von Aloë spicata, A. arborescens, A. linguaeformis, A. lucida.

Skotrina-Aloë von A. scotrina.

Leber-Aloë von A. vulgaris.

Barbados-Aloë von A. arborescens.

Der eingetrocknete Saft kommt in braunen Stücken mit grünlichem Reflex in den Handel.

Aloïn, $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ oder $C_{16}H_{16}O_7$.

Der Hauptbestandtheil des Aloësaftes, dem dieser auch seine pharmaceutische (abführende) Wirksamkeit verdankt, ist das Aloïn. Dieser Körper, der jedenfalls ein Anthracenderivat ist, obwohl seine Constitution noch nicht bekannt ist, hat selbst schwache, beizenfärbende Eigenschaften; durch Behandeln mit Salpetersäure aber geht er in Nitroanthrachinonderivate über, die als wirkliche Farbstoffe betrachtet werden können.

Das Aloïn[1]) wird am besten aus Barbados- oder Leber-Aloë durch Extraction mit 90 bis 95° warmem Wasser gewonnen; man dampft im Vacuum bis zur Syrupconsistenz ein, centrifugirt die Krystalle und entzieht ihnen mit Aether Emodin.

Reines Barbaloïn[2]) krystallisirt aus Wasser und Alkohol in hellgelben Krystallen mit 3 Mol. Krystallwasser, von denen $1\frac{1}{2}$ Mol. im Vacuum über Schwefelsäure, 2 Mol. bei 100° und das dritte erst nach tagelangem Erhitzen im Wasserstoffstrome bei 100 bis 110° entweichen. Es schmilzt wasserfrei bei 147°.

---

[1]) Smith, Jahresber. 1850, S. 545. Groves, ibid. 1856, S. 680. Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 77, 208. Orlowski, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, 309. Grönewold, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, Ref. 207. Koßmann, Jahresber. 1863, S. 596. Tschirch, Ber. d. deutsch. pharmaceut. Ges. 8, 174. Chem. Centralbl. 1898, II, S. 211. — [2]) Tschirch, l. c.

Die Aloïnkrystalle schmecken zuerst süß, dann bitter und sind in kaltem Wasser und Alkohol wenig, beim Erwärmen aber leicht löslich. In kohlensauren und kaustischen Alkalien löst sich Aloïn mit orangegelber Farbe, diese Lösungen, welche grüne Fluorescenz zeigen, bräunen sich und verharzen beim Stehen an der Luft. Aloïn löst sich ferner leicht in Wasser, Alkohol, Phenol und Schwefelsäure mit gelber Farbe, unlöslich ist es (trocken) in Benzol, Aether und Chloroform.

Wird Aloë mit Kali geschmolzen [1]), so entstehen: Orcin, para-Oxybenzoësäure und Alorcinsäure (?). Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Paracumarsäure.

Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure sowie mit Natriumbicarbonat, ebenso beim Erhitzen mit Wasser unter Druck zersetzt sich Aloïn unter Abscheidung eines schwarzen Körpers: Alonigrin, $C_{22}H_{18}O_8$, und einer Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz. Alonigrin, das auch bei der Kalischmelze des Aloïns entsteht, besitzt noch den Anthracenkern, da es, wie Aloïn, mit Salpetersäure Chrysamminsäure liefert.

Barbaloïn giebt leicht ein Triacetyl- und ein Hexaacetylderivat, enthält also sechs Hydroxylgruppen [2]).

Krystallisirtes Aloïn liefert, mit Zinkstaub [3]) geglüht, Anthracen und (nach Tschirch) auch Methylanthracen. Läßt man starke Salpetersäure auf Aloïn einwirken, so entsteht zunächst Aloëresinsäure, $C_7H_3NO_6$ (?), dann Aloëtinsäure, weiter Chrysamminsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure.

Ueber die Reactionen auf Aloë vergl. Bornträger [4]) und auf Aloïn: Dietrich [5]), Dragendorff, Lenz [6]).

Für die Darstellung von Aloëtinsäure und Chrysamminsäure giebt es verschiedene Vorschriften, sie entstehen immer neben einander, schwächeres Behandeln der Aloë mit Salpetersäure liefert mehr Aloëtinsäure, stärkeres mehr Chrysamminsäure. Die Trennung der beiden Verbindungen beruht darauf, daß Aloëtinsäure in heißem Wasser bedeutend leichter löslich ist, als die Chrysamminsäure, besonders aber auf dem Umstande, daß die Alkalisalze der ersteren in kaltem Wasser leicht, die der letzteren aber sehr schwer löslich sind. Doch muß die Ueberführung in die Salze mittelst der Acetate bewerkstelligt werden, da die Alkalien leicht zersetzend wirken. Neben diesen Körpern bilden sich stets Pikrinsäure und Oxalsäure.

Aloëtinsäure, Tetranitroanthrachinon [7]).

Stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar, das in kaltem Wasser wenig, in kochendem mehr löslich ist, und zwar mit purpurrother Farbe; beim Erhitzen

[1]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. **134**, 287. — [2]) Tschirch, l. c. — [3]) Gräbe und Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1**, 105. — [4]) Bornträger, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. **19**, 166. — [5]) Dietrich, ibid. **26**, 270. — [6]) Dragendorff, Lenz, ibid. **21**, 226. — [7]) Schunck, Ann. Chem. Pharm. **39**, 1. Mulder, ibid. **72**, 286. Mulder, Journ. prakt. Chem. **48**, 1. Sacc, Bull. soc. ind. de Mulhouse **26**, 149.

verpufft es. Die Salze mit Alkalien und Ammoniak sind in kaltem Wasser leicht mit Purpurfarbe löslich (Unterschied von Chrysamminsäure), die übrigen Salze sind wenig oder unlöslich.

Nach Finckh [1]) hat die Aloëtinsäure die Zusammensetzung $C_{14}H_4N_4O_{10} + H_2O = C_{14}H_4(NO_2)_4O_2 + H_2O$.

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht die Aloëtinsäure unter Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen in Chrysamminsäure über.

Chrysamminsäure [2]), Tetranitrochrysazin, Tetranitro-1,6-Dioxyanthrachinon.

Die Chrysamminsäure bildet große, goldgelbe Schuppen, oder, aus Salpetersäure krystallisirt, monokline Prismen. Sie ist in Wasser fast unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wird sie allmählich in Pikrinsäure umgewandelt.

Die Chrysamminsäure ist eine kräftige, zweibasische Säure, ihre meistens in goldgrünen, metallisch glänzenden Schuppen krystallisirenden Salze sind ausnahmslos in kaltem Wasser sehr schwer löslich und verpuffen beim Erhitzen [3]).

Für die Erkennung der Constitution der Chrysamminsäure sind folgende Reactionen wichtig geworden: Reducirt man die Säure mit Schwefelkalium, Zinnchlorür [4]), Jodwasserstoff, Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure [5]), so werden die vier Nitrogruppen in vier Amidogruppen verwandelt und es entsteht ein Tetraamidodioxyanthrachinon, das Hydrochrysamid oder Tetraamidochrysazin, $C_{14}H_4(NH_2)_4O_4$. Dieses läßt sich in eine Diazoverbindung überführen, aus welcher, beim Kochen mit Alkohol, ein Dioxyanthrachinon, das Chrysazin, entsteht.

Dieses Chrysazin [6]), $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, entsteht auch aus χ-Anthrachinondisulfosäure beim Schmelzen mit Kali, es hat sehr wahrscheinlich die Constitution:

OH
CO |
OH—
CO

[1]) Finckh, Ann. Chem. Pharm. 134, 240. — [2]) Schunck, l. c. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 193. Tilden, Jahresber. 1872, S. 481. Stenhouse und Müller, Ann. Chem. Pharm. 142, 86. Hirschwald, ibid. 183, 196. — [3]) Schunck, l. c. Mulder, l. c. Liebermann, l. c. Brewster, Pogg. Ann. 69, 552. Haidinger, Jahresber. 1850, S. 164. Hirschwald, l. c. Stenhouse und Müller, l. c. — [4]) Schunck, Ann. Chem. Pharm. 65, 242. Liebermann, ibid. 183, 182. — [5]) Stenhouse und Müller, ibid. 142, 91. — [6]) Liebermann, ibid. 183, 182. Liebermann und Delmst, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1289.

Es läßt sich durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure, wie Liebermann gefunden hat, in das Tetranitrochrysazin, die Chrysamminsäure, zurückverwandeln.

Da das Chrysazin in Folge der Stellung seiner Hydroxyle kein Farbstoff ist, so verdanken Chrysamminsäure und Aloëtinsäure ihre beizenfärbenden Eigenschaften lediglich den vier Nitrogruppen.

Aloëemodin.

Als steter Begleiter des Aloïns findet sich in der Barbados-Aloë ein Emodin, $C_{15}H_{10}O_5$, ein Trioxymethylanthrachinon, das aber von dem Emodin des Rhabarbers (s. oben) verschieden zu sein scheint.

Man übergießt Barbados-Aloë mit viel Alkohol, filtrirt vom ungelösten Aloïn ab, fällt mit viel angesäuertem Wasser ein Harz aus, filtrirt von auskrystallisirtem Aloïn wieder ab und extrahirt die Mutterlauge mit Aether, beim Verdunsten krystallisirt das Emodin aus.

Orangerothe Nadeln, Schmelzpunkt 216°, sublimirt im Wasserstoffstrome. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief kirschrother Farbe.

Es scheint, daß in der Aloë neben Aloïn und Emodin noch ein glycosidartiger Körper vorhanden ist, der bei der Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4 Emodin abspaltet.

Tschirch stellt für das Aloïn folgende vorläufige Formel auf, in welcher nur die Stellung der mit einem (*) bezeichneten Gruppen sicher ist:

```
          H   CH2—OH
        OH  \ /  OH*
        |    C    |
OH—                  —CH3*
*OH—                 —OH
             C
            / \
           H   OH
```

und für Aloëemodin die Formel:

```
          H        OH*
          |   CO   |
OH—                  —CH3
*OH—
              CO
```

Aloë sowohl wie die daraus entstehenden Nitrokörper sind von verschiedenen Forschern [1]) auf ihre färbenden Eigenschaften hin untersucht worden. Es sind alles Beizenfarbstoffe.

[1]) Nach Schützenberger: Boutin 1840, Robiquet 1847, Sacc 1854.

Aloë-Abkochungen geben verdickt und aufgedruckt nach dem Dämpfen:

	Auf Baumwolle	Auf Wolle
mit Aluminiumacetat . . .	blasses Braun	Zeisiggelb
„ Eisenacetat	dunkles Braun	Hellbraun
„ Natriumaluminat . . .	Nußbraun	

Aloëtinsäure färbt Wolle auch direct an mit einem satten Dunkelbraun, doch erhielt man auf Zinnbeizen bessere Resultate. Das Ammonsalz erzeugt auf Wolle ein gutes, echtes Moosgrün.

Chrysamminsäure allein färbt Wolle dunkelbraun, Seide purpurroth.

Chrysamminsaures Ammonium giebt nach dem Dämpfen auf:

	Baumwolle	Wolle	Seide
mit Alaun	Perlgrau	Holzfarbe	Modefarbe
„ Zinnbeize . . .	Braun	Braun	Braun

Chay-Wurzel.

Die Chay-Wurzel (auch Chayaver, von „chaya", d. h. färbend, und „ver" = roth), auch „Indischer Krapp" genannt, ist die Wurzel der Oldenlandia umbellata, L. Rubiaceae. In Indien führt sie je nach den Districten verschiedene Namen: Turbuli (Bengalen), Cheri-vello (Telugu), Ché oder Chay, Sayavee, Imbural (Tamil).

Die Pflanze ist ein kleiner Busch, der sandige Plätze liebt, besonders die Nähe der Meeresküste.

Sie findet sich im nördlichen Birma und in Ceylon, hauptsächlich aber in gewissen Districten von Madras südlich von Orissa. Besonders cultivirt wird sie an der Malabar- und Coromandelküste und dort zur Türkischrothfärberei benutzt.

Sie wird in Madras zum Verkauf gebracht, in kleinen Bündeln, im Werthe von 4 d. das Pfund.

Die Wurzeln sind etwa 10 bis 12 Zoll (engl.) lang und 1/8 Zoll dick, frisch von orangegelber Farbe, getrocknet werden sie graugrün.

Die färbenden Bestandtheile scheinen besonders in der Rinde der Wurzeln sich zu finden.

Bestandtheile der Chay-Wurzel.

Ed. Schwartz und D. Köchlin[1]) haben eine von Gonfreville 1832 aus Indien mitgebrachte Probe von Chay-Wurzel auf ihre tinctorielle Ver-

[1]) Schwartz und Köchlin, Bull. soc. ind. de Mulhouse 5, 302.

wendung hin untersucht. Schützenberger[1]) giebt an, daß man ihr mit Alkohol „Chlorogenin“ und Alizarin entziehen könne.

A. G. Perkin und Hummel[2]) isolirten aus der Wurzel mittelst Schwefligsäurelösung, Alaunlösung, Kalkwasser und Alkohol eine Anzahl von Anthracenderivaten, daneben noch Zucker und ein Wachs.

Extraction mit schwefliger Säure.

Zerriebene Chay-Wurzel wird mit 10 Gewthln. einer Schwefligsäurelösung macerirt, wobei gelegentlich durchgerührt wird. Die gelbbraune Flüssigkeit wird abdecantirt, der Rückstand ausgepreßt und noch einmal mit schwefliger Säure behandelt. Die vereinigten Lösungen werden nun mit 3 Proc. Schwefelsäure (vom Gewicht der angewandten Wurzel) zum Kochen erhitzt.

Schwefligsäurelösung mit H_2SO_4 aufgekocht: Grünschwarzer Niederschlag, wird mit Toluol ausgekocht.

- ↓ Rückstand: Chlororubin.
- ↓ Filtrat mit verdünnter NaOH ausgeschüttelt, die blauviolette alkalische Lösung mit Barytwasser versetzt.
  - ↓ Niederschlag: Alizarinbaryum.
  - ↓ Aus der Lösung fällt HCl einen gelben Niederschlag. Aus heißem Alkohol umkrystallisirt.
    - ↓ Krystallisation: Substanz $C_{16}H_{12}O_5$ (A). Schmelzp. 209°. Anthragalloldimethyläther.
    - ↓ Filtrat zur Hälfte eingedampft, mit verdünntem NH_3 versetzt, aufgekocht und Barytwasser hinzugefügt:
      - ↓ Niederschlag: Ba-Salz eines Harzes.
        - ↓ Krystallisation: Substanz $C_{16}H_{12}O_5$ (B). Schmelzp. 225 bis 227°. Anthragalloldimethyläther.
      - ↓ Filtrat mit HCl versetzt: Gelber Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt.
        - ↓ Lösung mit Wasser gefällt, Niederschlag in CH_3OH gelöst und mit NH_3 versetzt: Ammoniumsalz der Substanz $C_{15}H_{10}O_4$. Schmelzp. 178 bis 179°. Alizarinmonomethyläther.

1. Chlororubin. Diese Verbindung ist von Rochleder aus der in der Krappwurzel enthaltenen Rubichlorsäure durch Erhitzen mit Salzsäure zuerst erhalten worden (s. oben). Schwarzgrüner Niederschlag.

---

[1]) Schützenberger-Schröder, Farbstoffe, S. 279. — [2]) A. G. Perkin und Hummel, Journ. chem. soc. 63, 1160.

2. Alizarin.

3. Substanz $C_{16}H_{12}O_5$ (A). Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol), bei 209° schmelzend, theilweise sublimirbar. Wenig löslich in Eisessig und Toluol, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Alkalicarbonaten löst sich der Körper mit hochrother Farbe, die Salze mit Alkalien und alkalischen Erden werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt (Unterschied von Substanz $C_{15}H_{10}O_4$).

Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat; hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 213 bis 215°. Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure.

Destillirt man die Verbindung mit Zinkstaub, so erhält man Anthracen.

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen constatirt. Die Substanz $C_{16}H_{12}O_5$ ist deshalb als ein Anthragalloldimethyläther aufzufassen, denn sie wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure auf 150° in Anthragallolmonomethyläther verwandelt (Orangerothe Nadeln, Schmelzpunkt 275°), mit Schwefelsäure bei 180° entsteht direct Anthragallol.

Dieser Dimethyläther färbt gebeizte Baumwolle nicht an.

4. Substanz $C_{16}H_{12}O_5$ (B). Lange, dünne, strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 225 bis 227°; schwer löslich in Alkohol, Essigsäure und Aether. Die Lösung des Körpers in Alkalien zeigt eine rothe Farbe.

Essigsäureanhydrid bildet ein Monoacetylderivat (lange, gelbe Nadeln) vom Schmelzpunkt 175°.

Im Uebrigen verhält sich diese Substanz B gerade so, wie die eben beschriebene A, sie muß deshalb als ein isomerer Anthragalloldimethyläther betrachtet werden. Ammonium- und Barytumsalz sind leicht in Alkohol löslich und unterscheiden sich hierin von der Substanz A.

5. Substanz $C_{15}H_{10}O_4$. Wird aus dem NH_4-Salze mit Säuren ausgefällt; krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in langen, orangerothen Nadeln, die bei 178 bis 179° schmelzen, sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser und verlieren dasselbe über Schwefelsäure. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, wenig in heißem Wasser. Die rothen Lösungen der Alkali- und Erdmetalle werden beim Kochen zersetzt, es bildet sich dabei Alizarin, ebenso wird Alizarin beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure auf 150° erhalten.

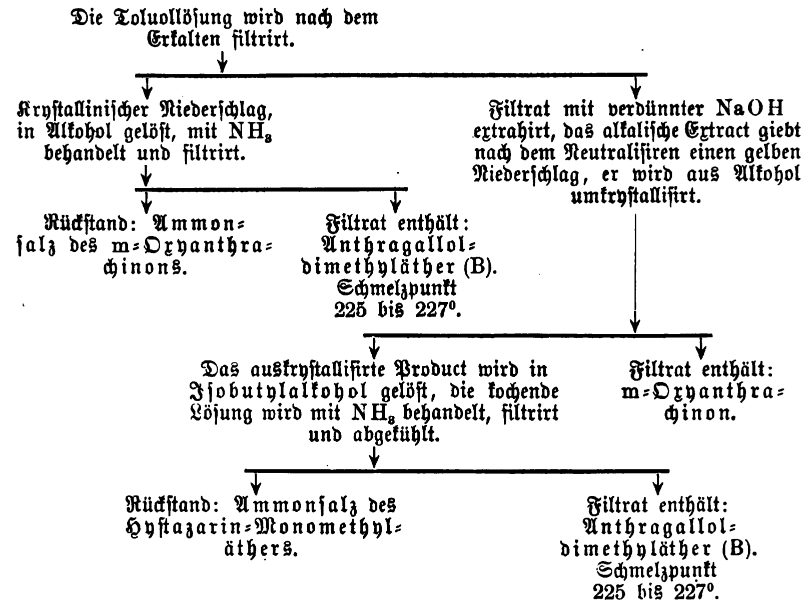
Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat (lange, gelbe Nadeln) vom Schmelzpunkt 209 bis 210°. Da sie ferner eine Methoxylgruppe enthält, so stellt diese Substanz $C_{15}H_{10}O_4$ einen Alizarinmonomethyläther vor.

6. Ein gelbes Harz (aus dem Barytumsalz). Die Extraction der Chay-Wurzel mit Alaunlösung gab dieselben Producte.

Extraction mit kochendem Kalkwasser.

Die Chay-Wurzel wurde nach der Extraction mit schwefliger Säure mit kochendem Kalkwasser behandelt, die auf solche Weise erhaltene braune Lösung

scheidet nach längerem Stehen einen braunen, harzigen Niederschlag aus. Dieses Product wird nun mit Toluol ausgekocht.



Unter diesen Producten ist besonders interessant der dem Toluol-Filtrate mit Alkali entzogene, aus der Lösung in Isobutylalkohol mit Ammoniak als Ammoniumsalz niedergeschlagene Hystazarin-Monomethyläther, der, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, glänzende, orangegelbe Nadeln bildet, die bei 232° schmelzen und, höher erhitzt, sublimiren. Er löst sich in Alkalien mit rother Farbe, diese Lösungen werden, mit Zinkstaub erhitzt, orangebraun, nehmen aber an der Luft die ursprüngliche Farbe wieder an. Das Ammoniumsalz ist in Alkohol leicht löslich.

Der Hystazarinäther färbt gebeizte Stoffe nicht.

Wird die Verbindung mit rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt, so wird unter Abspaltung von Chlormethyl:

Hystazarin, 2,3-Dioxyanthrachinon, gebildet, die gleiche Substanz, welche von Liebermann und Schöller [1]) synthetisch durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt worden ist (wobei auch etwas Alizarin entsteht):

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\ >O\\ CO\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}-OH\\ -OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}C_6H_2\begin{matrix}-OH\\ -OH\end{matrix} + H_2O.$$

Hystazarin

[1]) Liebermann und Schöller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2501.

Vermittelst Extraction der Chay-Wurzel mit kochendem, absolutem Alkohol wurden erhalten:

1. Ein Wachs, $(C_{10}H_{18}O)_n$. Dasselbe stellt eine weiße, zerreibliche Masse, bei 87 bis 88° schmelzend, vor; aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen, sternförmigen Nadeln.
2. Rohrzucker.
3. Ruberythrinsäure.
4. Alizarin.
5. Anthragalloldimethyläther A.
6. Anthragalloldimethyläther B.
7. Rubichlorsäure.
8. Metaoxy-Anthrachinon.

Die Chay-Wurzel besitzt auf Thonerde- und Eisenbeize die gleiche Färbekraft wie der Krapp, wenn man die Ausfärbungen nach dem Seifen vergleicht; vor dem Seifen ist die Färbung nur etwa halb so kräftig. Die Farbentöne sind durchweg mehr blau, als die mit Krapp erhältlichen, die Lilas sind voll und glänzend, wie die mit technisch reinem Alizarin erzeugten.

Auf mit Türkischrothöl präparirtem Zeug giebt die Chay-Wurzel ebenfalls blauere Töne als der Krapp, die Färbungen sind fast ebenso seifenecht, wie die des Alizarins.

Soranji.

Der in Indien viel angewandte Farbstoff Soranji (Suranjee, Soranji) besteht aus den Wurzeln der Morinda citrifolia und Morinda tinctoria. Diese Pflanzen kommen in fast allen Gegenden Indiens vor, theils wachsen sie wild, wie in den Dschungeln von Bengalen, theils werden sie angebaut, sei es auf Betelnuß-Plantagen, sei es von den Färbern selbst.

Wenn die Pflanze eine Höhe von 5 bis 6 Fuß (engl.) erreicht hat (nach drei Jahren), werden die Wurzeln ausgegraben; die dünnen sind werthvoller als die dicken, ausgewachsenen. Sie kommen in Bruchstücken von 2 bis 8 cm Länge und 5 bis 10 mm Dicke, die außen braun, im Inneren gelb gefärbt sind, in den Handel.

Der Farbstoff befindet sich hauptsächlich in der Rinde der Wurzel.

Soranji, in Bengalen Al oder Aich genannt, wird vielfach angewendet, um die baumwollenen Bänder zu färben, mit welchen die Eingeborenen ihre „Khàrua" genannten Baumwolltücher umsäumen, ebenso auch für seidene Bänder.

Farbstoff der Soranji.

Anderson[1]) kochte das gepulverte Material mit Alkohol aus und reinigte die nach dem Erkalten der braunen Flüssigkeit ausgeschiedene braune Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden war. Er bekam ein in feinen, glänzenden, schwefel-

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. 71, 216.

gelben Nadeln krystallisirendes Product, dem er den Namen **Morindin** gab, es besaß nach ihm die Zusammensetzung $C_{28}H_{30}O_{15}$.

Beim Erhitzen des Morindins entstand, wie **Anderson** bemerkte, ein Sublimat aus feinen rothen Nadeln, es war dies das **Morindon**, der eigentliche Farbstoff; die gleiche Umwandlung schien **Anderson** auch beim Behandeln des Morindins mit Schwefelsäure vor sich zu gehen.

Anderson wies auf den vermuthlich nahen Zusammenhang zwischen Morindon und den Krappfarbstoffen hin, **Rochleder**[1]) aber hielt Morindon für identisch mit **Ruberythrinsäure**, während andererseits **Stein**[2]) der Ansicht war, daß dies nicht der Fall sein könne, da die beiden Körper ein verschiedenes Verhalten gegen Alkali, ferner auch in ihrer Löslichkeit in Aether u. s. w. zeigen.

Stenhouse[3]) wiederum glaubte, bewogen durch die Aehnlichkeit der Absorptionsspectren von Morindon und **Alizarin**, daß dieses und der Soranjifarbstoff identisch seien.

Thorpe und **Greenall**[4]) und **Thorpe** und **Smith**[5]) endlich gelang es, die Natur von Morindin und Morindon aufzuklären.

Morindin.

Gepulverte Wurzelrinde der Morinda citrifolia wird mit Alkohol ausgekocht, die Extracte werden eingeengt und der Niederschlag zuerst mit Benzol, dann mit Alkohol so lange gewaschen, bis kein rothes Harz mehr in Lösung geht. Den Rückstand krystallisirt man mehrmals aus 50 procentigem Sprit um.

Morindin bildet kleine, gelbe Nadeln, die Analyse von **Thorpe** und **Greenall** stimmte auf die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$[6]). Es ist unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, leichter in heißem Wasser und verdünntem Alkohol, es löst sich in Pottaschelösung mit hellrother Farbe, die sich beim Kochen nicht verändert (während **Ruberythrinsäure** sich hierbei dunkelpurpur färbt). In Vitriolöl löst sich Morindin mit purpurrother Farbe.

Morindin ist ein **Glycosid**, unter dem Einfluß von Mineralsäuren (nach **Stein**) wird es in einen **Zucker** und in **Morindon**, den eigentlichen Farbstoff, gespalten.

Morindon, $C_{15}H_{10}O_5$.

Eine alkoholische Lösung von Morindin wird mit etwas verdünnter Salzsäure einige Zeit lang gekocht, nach dem Erkalten scheidet sich das **Morindon** in röthlich gelben Flocken ab. Aus verdünntem Alkohol oder aus Cymol[7]) umkrystallisirt, bildet es orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 271 bis 272°.

---

[1]) **Rochleder**, Wien. Akad. Ber. 7, 806. — [2]) **Stein**, Journ. f. prakt. Chem. 97, 234. — [3]) **Stenhouse**, Journ. chem. soc. 2, 333. — [4]) **Thorpe** und **Greenall**, Journ. chem. soc. 51, 52. — [5]) **Thorpe** und **Smith**, ibid. 53, 171. — [6]) Diese Formel ist noch nicht ganz sicher, da die Zusammensetzung des bei der Hydrolyse entstehenden **Zuckers** noch nicht bekannt ist. — [7]) **Perkin** und **Hummel**, Journ. chem. soc. 65, 856.

Es ist sublimirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. In Alkalien löst es sich mit blaurother Farbe, die purpurblaue Farbe der Lösung in Pottasche wird beim Stehen röthlich und verblaßt hierauf. Eisenchlorid färbt grün.

Destillirt man Morindon mit Zinkstaub, so entsteht β-Methylanthracen[1]), welches bei der Oxydation mit Chromsäure Anthrachinoncarbonsäure lieferte. Oxydation mit Permanganat oder Salpetersäure gab nur Oxalsäure.

Das Morindon ist wahrscheinlich ein Trioxymethylanthrachinon, $CH_3 . C_{14}H_4(OH)_3O_2$, dafür spricht auch die Existenz des von Perkin und Hummel[1]) (siehe S. 232) dargestellten Triacetylmorindons.

Anwendung der Soranji in der Färberei.

Man erhält mit der Soranji röthlichgelbe, rosa, rothe und dunkel braunrothe Färbungen, das hängt zum Theil vom Alter der Wurzel ab, zum Theil von dem Verhältniß von Rinde zum Holz (Holz allein giebt gelblichere Töne).

Das Material färbt auf gewöhnliche Weise gebeizte Gewebe nicht an, sondern der Stoff wird mit einer heißen Mischung von Sesam- oder Ricinusöl mit alkalischen Aschen imprägnirt, getrocknet und dann mit einer heißen Abkochung der Wurzel gefärbt. Auf diese Weise, die ja den in der Krapp-Türkischrothfärberei gebrauchten Methoden nahekommt, erzielt man ein echtes Roth.

Durch Zusätze von Eisenvitriol erhält man purpurrothe bis chocoladebraune Töne.

Versuche, die seinerzeit in Glasgow angestellt wurden, um der Soranji Eingang in die europäischen Färbereien zu verschaffen, hatten keinen Erfolg.

Mang-Koudu (Morinda umbellata).

Das indische Färbematerial Mang-Koudu (Oungkoudon, Song-koulong) ist die Wurzelrinde der Morinda umbellata (Cinchonaceae), es kommt in Form kleiner, unregelmäßiger, röthlichbrauner Rollen in den Handel, im Werthe von etwa 6 d. das Pfund. In Java wird es viel gebraucht, um die rothen Theile der unter dem Namen „Baticks" bekannten, bedruckten Gewebe der Eingeborenen herzustellen.

Die Morinda umbellata wächst auch in Ceylon und in den gebirgigen Regionen von Ost-, Süd- und Südwestindien, ferner auf Java u. s. w.

Je nach den Districten führt der Farbstoff in Indien verschiedene Namen: Al (Bombay), Nùna (Tamil), Mùlùghùdù (Teluga), Mang-koudu (Malayisch).

Nach A. G. Perkin und Hummel[2]), denen man die genaue wissenschaftliche Untersuchung der Mang-koudu verdankt, finden sich in der Literatur Angaben über die färbenden Eigenschaften derselben in:

---

[1]) Perkin und Hummel, l. c. — [2]) Dieselben, Journ. chem. soc. 65, 851.

Bancroft, Philosophy of Permanent Colours, 1813; Schwartz und D. Köchlin, Bull. soc. indust. de Mulhouse, 1832; Goufreville, L'art de la teinture des laines, 1849; Wardle, Monograph on the dye-stuffs and tanning matters of India, 1878; Murray, Watt's dictionary of the economic products of India, 1891.

Bestandtheile der Mang-koudu.

Die Wurzelrinde der Morinda umbellata wurde von A. G. Perkin und Hummel sowohl mit Schwefligsäurelösung als mit Alkohol extrahirt.

Die Extraction mit schwefliger Säure wurde genau so ausgeführt, wie dies bei der Bearbeitung der Chay-Wurzel geschah. Die von der Rinde abdecantirten Auszüge gaben beim Erwärmen mit etwas Schwefelsäure auf 60° eine geringe Menge eines Niederschlages, der aus Morindon bestand, beim längeren Kochen schied sich aus dem Filtrate eine schwarzgrüne Masse ab, die mit Toluol ausgekocht wurde.

Der unlösliche Rückstand war das „Chlororubin" von Schunck, der Toluollösung konnte mit Natronlauge Morindon entzogen werden, dasselbe wurde durch Ueberführen in das Barytsalz gereinigt.

Das aus der Morinda umbellata gewonnene Morindon erwies sich als völlig identisch mit dem von Anderson in der Morinda citrifolia entdeckten, von Thorpe, Greenall und Smith [1]) beschriebenen Körper. Nach Perkin und Hummel ist eine alkalische Morindonlösung blauer als eine solche von Alizarin (während sie nach Thorpe, Greenall und Smith rother sein soll), ferner löst sich Morindon in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die auf Zusatz von Salpeter schwarzgrün wird. Die Lösung in Salpetersäure (specif. Gew. 1,5) besitzt eine prächtig grüne Farbe, beim Erwärmen geht sie in Braun über.

Das Triacetylderivat des Morindons (Trioxymethylanthrachinon) bildet feine, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol), vom Schmelzpunkt 222°.

Wird Morindon mit Zinkstaub destillirt, so entsteht β-Methylanthracen, es dürfte also als Derivat des β-Methylanthrachinons aufzufassen sein. (Vergl. Soranji, S. 231.)

Extraction mit Alkohol. Es wurden folgende Verbindungen isolirt:

1. Morindin.
2. Substanz $C_{16}H_{12}O_6$.

Krystallisirt aus Eisessig in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 258°, ist wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig und Cymol. In Alkalien und in Ammoniak ist sie nur wenig löslich, mit orangerother Farbe, diese Lösungen werden, mit Zinkstaub gekocht, zuerst orangegelb, an der Luft aber wieder roth, zeigen also das Verhalten von Anthrachinonderivaten.

Die Verbindung liefert ein Acetylderivat, das in seidenglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 129 bis 130° krystallisirt.

---

[1]) Thorpe, Greenall und Smith, Journ. chem. soc. 52, 52; 53, 171.

Ihren Eigenschaften und dem Aussehen nach könnte sie ein Isomeres des von Cahn[1]) dargestellten Dimethylanthrachrysons sein.

3. Substanz $C_{16}H_{10}O_5$ (A). Lange, citronengelbe Nadeln, bei 198 bis 199° schmelzend, sie geben ein Sublimat vom Schmelzpunkt 200 bis 201°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Cymol. Leichter löslich in verdünnter als in concentrirter Alkalilauge.

Von dieser Verbindung wurde nur eine ganz kleine Quantität (0,4 g) erhalten.

4. Substanz $C_{16}H_{12}O_5$. Hell citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 171 bis 172° (aus 50 procentigem Sprit). Leicht in Alkohol löslich, die Lösung in verdünnten Alkalien ist blutroth, sie verhält sich gegen Zinkstaub wie die eines Anthrachinonderivates. Das Ammoniumsalz (aus Alkohol mit NH_3) bildet hochrothe Nadeln.

Oxydation mit Chromsäure liefert ein Gemisch, das vermuthlich aus Methylanthrachinon, Anthrachinon und Anthrachinoncarbonsäure besteht. Mit Essigsäureanhydrid wird ein Diacetylderivat, $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, in Form citronengelber Nadeln (aus Holzgeist) vom Schmelzpunkt 148° erhalten.

Nach der Methode von Zeisel konnte die Anwesenheit einer Methoxylgruppe nachgewiesen werden.

Die Entdecker halten jene Substanz für den Monomethyläther eines Trioxymethylanthrachinons.

5. Substanz $C_{15}H_{10}O_4$. Krystallisirt in feinen, gelben, bei 269° schmelzenden Nadeln, die wenig löslich in Benzol, Aether und Cymol, leichter löslich in Alkohol und Eisessig sind.

Die Lösung in Alkalien ist orangegelb; Destillation mit Zinkstaub liefert β-Methylanthracen, Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, $C_{15}H_8O_4(C_2H_3O)_2$, das in gelben Nadeln (aus Alkohol) krystallisirt; Schmelzpunkt 165 bis 167°.

Dieser Körper ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem von Marchlewski[2]) beschriebenen Dioxymethylanthrachinon:

OH
CO
—OH
CH_3 CO

das durch Condensation von meta-Dioxybenzoësäure mit para-Methylbenzoësäure erhalten wurde. Der Schmelzpunkt des synthetischen Productes liegt bei 267°, der des Acetylderivates bei 166 bis 167°.

6. Substanz $C_{16}H_{10}O_5$ (B). Bildet kleine, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 208°, in Alkohol viel schwerer löslich als die isomere Verbindung A.

[1]) Cahn, Ann. Chem. 240, 280. — [2]) Marchlewski, Journ. chem soc. 63, 1142.

Sie löst sich in kaustischen Alkalien mit orangerother Farbe, Ueberschuß von Alkali fällt das entsprechende Salz in feinen, orangerothen Nadeln. Kocht man die alkalische Lösung längere Zeit, so nimmt sie eine violettrothe Farbe an, Säuren fällen dann eine neue Substanz, die in Nadeln vom Aussehen des Alizarins krystallisirt und bei 218° schmilzt, sie färbt gebeiztes Zeug ähnlich wie Alizarin.

7. Substanz vom Schmelzpunkt 282°. Wurde nur in sehr kleiner Menge gefunden, sie bildet orangerothe Nadeln, ferner ein in rothen Nadeln krystallisirendes Ammoniumsalz.

8. Ein Wachs $C_{18}H_{28}O$. Krystallisirt in glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 124 bis 125° schmelzen.

Mang-Koudu enthält ferner noch eine gewisse Quantität von freiem Morindon, ferner Rubichlorsäure und eine freie Säure von noch unbekannter Zusammensetzung, Rohrzucker jedoch ist darin, im Gegensatz zu Krapp und der Chay-Wurzel, nicht vorhanden.

Die färbenden Eigenschaften der Mang-Koudu.

Wird Wolle oder Seide mit einer Abkochung der Wurzel und wenig Essigsäure behandelt, so erhält man ein schönes, von der Anwesenheit des Morindons herrührendes Orange, doch geht die Farbe mit Alkalien sofort in Roth über.

Um mit Mang-Koudu gebeizte Baumwolle färben zu können, muß man die zerstoßene Droge mehrere Male in der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser einige Stunden verweilen lassen, sie verliert dann etwa 70 Proc. an Gewicht (an Salzen, freier Säure, Chlorogenin, Gummi u. s. w.). Mit einem auf solche Weise präparirten Material werden auf Thonerde und Eisenbeize Färbungen erhalten, die den vermittelst Krapp erzeugten ähnlich sind, die Roths sind etwas gelber, die Lilas dunkler und rother und die Brauns etwas schwärzer und stumpfer als die entsprechenden Krappfarben.

Wird die Baumwolle mit Türkischrothöl behandelt, so bekommt man auf Thonerde ein glänzendes Orangeroth oder Scharlach, auf Chrom ein reiches Chocoladebraun, auf Eisen ein stumpfes Purpur bis Schwarz.

Auf gebeizter Wolle und Seide erzeugt Mang-Koudu ein gutes Chocoladebraun auf Chrom, ein Orangeroth auf Thonerde, ein lebhaftes Orange auf Zinn und ein Purpurschwarz oder Schwarz auf Eisen. Alle diese Färbungen sind seifen-, wasch- und lichtecht.

Alkanna.

Unter diesem Namen kommen zwei ganz verschiedene Drogen vor. Man bezeichnet damit:

1. Die jetzt als Färbemittel in Europa obsolet gewordene Wurzel der in Nordafrika, in Ostindien und dem Orient wild wachsenden weißen Lawsonie (Lawsonia alba Lam. oder Lawsonia inermis Linn.), die man wohl auch zum Unterschiede von der nachfolgenden echte Alkanna genannt hat.

2. Die Wurzel der **färbenden Alkanna** (Alcanna tinctoria Tausch. oder Anchusa tinctoria Linn.) aus der Familie der **Boragineen**, die auch unter den Namen Pseudoalkanna, falsche Alkanna, Ochsenzungenwurzel, Schminkwurzel, Orcanette vorkommt. Sie wird aus dem **Peloponnes**, **Cypern**, **Italien**, **Ungarn**, **Spanien** und dem **südlichen Frankreich** in den Handel gebracht, ist oft fingerdick, gewöhnlich aber viel dünner und hat eine Länge von 3 bis 15 cm. Sie ist fast geruchlos, von fadem, wenig zusammenziehendem Geschmack und diente, obwohl nicht in ausgedehntem Maße, in der Baumwoll- und Seidenfärberei zur Herstellung von Violett und Grau.

Alkannin (Anchusin).

Mit der Darstellung des Alkannafarbstoffes haben sich zuerst John [1]) und Pelletier [2]) abgegeben. Die von diesen beiden Forschern gegebenen Vorschriften zur Darstellung des violetten Farbstoffes laufen auf das vorgängige Auswaschen mit Wasser, Behandeln der Wurzel mit Pottaschelösung und Fällung mit Säuren, oder Ausziehen mit Alkohol, Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes in Aether hinaus.

Ausführlicher beschrieben und ein reines Product liefernd ist das Verfahren von Bolley und Wydler [3]).

Die Wurzel wird zerschnitten und in einem Verdrängungsapparate so lange mit kaltem Wasser ausgezogen, als dieses sich noch färbt. Man trocknet nun die Wurzeln und zieht sie mit Weingeist aus, bis dieser nicht mehr stark gefärbt abläuft. Das Extract wird mit etwas Salzsäure versetzt und darauf der Weingeist abdestillirt. Ohne Zusatz von Salzsäure verändert sich der Farbstoff leicht zu einer grünbraunen Masse. Ist der Rückstand nur noch gering an Menge und in Consistenz eine dickliche Flüssigkeit, so wird Aether auf denselben gegossen und damit geschüttelt. Der Aether nimmt den Farbstoff auf. Zur Entfernung der Säure schüttelt man jetzt die ätherische Lösung mit Wasser, der Aether wird zur Trocne verdampft, der Rückstand nochmals in Aether gelöst, filtrirt, mit Wasser versetzt und aufs Neue verdampft, bis eine trockene, harte, spröde, harzartig glänzende, amorphe, dunkelrothe Masse zurückbleibt.

Carnelutti und Nasini [4]) sowohl wie Liebermann und Römer [5]) behandeln die Alkanna bezw. die technischen Präparate derselben mit verdünnten Alkalien.

Die letztgenannten Forscher zerrieben ein Alkanninpräparat von der Chemischen Fabrik Trommsdorf (durch Extraction der Alkannawurzel mit Petroläther dargestellt) mit verdünnter Alkalilauge, filtrirten rasch durch Kattun und dann nochmals durch ein Papierfilter und fällten den Farbstoff mittelst Essigsäure.

---

[1]) John, Chem. Schriften über Alkanna IV, 84. — [2]) Pelletier, Ann. chim. phys. [II] 51, 182. — [3]) Bolley und Wydler, Ann. Chem. Pharm. 62, 141. — [4]) Carnelutti und Nasini, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1514. — [5]) Liebermann und Römer, ibid. 20, 2428.

Zur Reinigung wird das Product mehrmals in kaltem Alkali gelöst und mit Salzsäure gefällt, auf Porcellan getrocknet, in Benzol gelöst, filtrirt und das Benzol verdunstet.

Das Alkannin wird nach dieser Methode in dunkelroth cantharidenglänzenden Krusten (ohne Krystallisation) gewonnen.

Die von Carnelutti und Nasini erhaltenen Analysenzahlen führten zu der Formel $C_{15}H_{14}O_4$, diejenigen von Liebermann und Römer ebenfalls zu $C_{15}H_{14}O_4$ oder zu $C_{15}H_{12}O_4$.

Das Alkannin erweicht unter 100°, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. In den meisten Lösungsmitteln ist es nicht besonders leicht löslich, am besten noch in Eisessig und Chloroform. In Alkalien ist es mit schön blauer Farbe löslich (das Spectrum dieser Lösung gleicht bis auf eine kleine Verschiebung nach Roth hin dem der alkalischen Alizarinlösung, L. u. R.), beim Ansäuern fällt es roth aus.

Zinnchlorür bringt in der weingeistigen Lösung einen carmoisinrothen, Bleiessig einen blauen, Eisensalze einen dunkelvioletten, Quecksilberchlorid einen fleischfarbigen Niederschlag hervor. Bleizucker und Zinnchlorid fällen den Farbstoff nicht. Die erzeugten Lacke haben keine constante Zusammensetzung.

Barymsalz, $(C_{15}H_{13}O_4)_5Ba_2$ (?). Eine alkoholische Lösung von Alkannin wird mit einer ammoniakalischen Chlorbaryumlösung gefällt. Dunkelblaues, in Wasser ganz unlösliches Pulver (Carnelutti und Nasini).

Verdünnte und concentrirte Salpetersäure, sowie Brom in alkalischer Lösung, oxydiren Alkannin zu Oxal- und Bernsteinsäure (C. und N.).

Bei der Destillation mit Zinkstaub erhielten Liebermann und Römer Methylanthracen und Anthracen, so daß der Farbstoff als ein Dioxymethylanthrachinon oder eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung angesehen werden dürfte.

Diacetylverbindung, $C_{15}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. Acetylchlorid wirkt auf Alkannin nicht ein, kocht man jedoch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein Acetylderivat; durch Umkrystallisiren des in Wasser gegossenen Reactionsproductes erhält man es in schmutzig gelben, mikroskopischen Krystallkörnern (C. u. N.).

Der Hauptbegleiter des Alkannins in den technischen Präparaten ist ein schönes, farbloses Wachs (L. und R.), das bei 76° schmilzt und oberhalb 360° unverändert destillirt. Es ist in Eisessig und Alkohol schwer, in Aether fast unlöslich, leicht löslich in Benzol.

Der schwach saure Eigenschaften besitzende Farbstoff der Alkannawurzel hat kurze Zeit eine ganz untergeordnete Rolle im Kattun- und Seidendruck zu Violett oder Blaugrau (auf Thonerdebeize) und Grau (auf Eisenbeize) gespielt; die Wurzel wurde mit verdünntem Alkohol macerirt und mit solchen Auszügen wurde gefärbt. Die Färbungen werden durch Alkalien sofort zerstört und sind auch sehr lichtempfindlich.

Dagegen werden alkoholische Alkanna-Extracte noch jetzt zum Färben von Fetten, Pomaden, Zahntincturen u. s. w. angewendet.

Ventilago madraspatana.

Ventilago madraspatana, zu den Rhamnaceen gehörend, ist ein großer Kletterstrauch, seine Wurzelrinde ist in Süd-Indien ein geschätztes Farbmaterial.

Die Pflanze ist sehr verbreitet im westlichen Theile Indiens, südwärts von Konkan, ebenso in Ceylon und Birma, und wird in Mysore in großen Mengen gesammelt und nach anderen Districten Indiens exportirt.

Die Jahresproduction soll ein bis drei Tons betragen im Werthe von $1^1/_2$ bis $7^1/_2$ d. pro Pfund.

Die Ventilago-Wurzelrinde kommt in Form dunkler, braunrother Splitter, Bänder oder Fasern in den Handel, in den verschiedenen Districten unter verschiedenen Bezeichnungen: „Pitti" in Hindu, „Raktapita" in Bengalen, „Pappilichakka" oder „Suralpatti" in Tamil, „Lokandi", „Kanwait" in Bombay.

Bestandtheile der Ventilago-Wurzelrinde.

A. G. Perkin und Hummel[1]) haben aus der Wurzelrinde fünf krystallisirende Substanzen, die aber keine Farbstoffe vorstellen, ferner ein rothes, den eigentlichen färbenden Bestandtheil bildendes Harz (Ventilagin), alles wahrscheinlich Derivate des Anthrachinons, und daneben noch ein krystallisirendes Wachs isolirt.

250 g der gepulverten Wurzelrinde werden mit zwei Liter Schwefelkohlenstoff kalt während 48 Stunden digerirt, nach dem Abgießen des Extractionsmittels wird der Rückstand noch zweimal auf solche Weise behandelt. Der Schwefelkohlenstoff wird dann bis auf 200 ccm abdestillirt, worauf 50 ccm Alkohol zugesetzt werden.

Die sehr schwierige Trennung der einzelnen Verbindungen ergiebt sich am besten aus dem Schema auf der folgenden Seite.

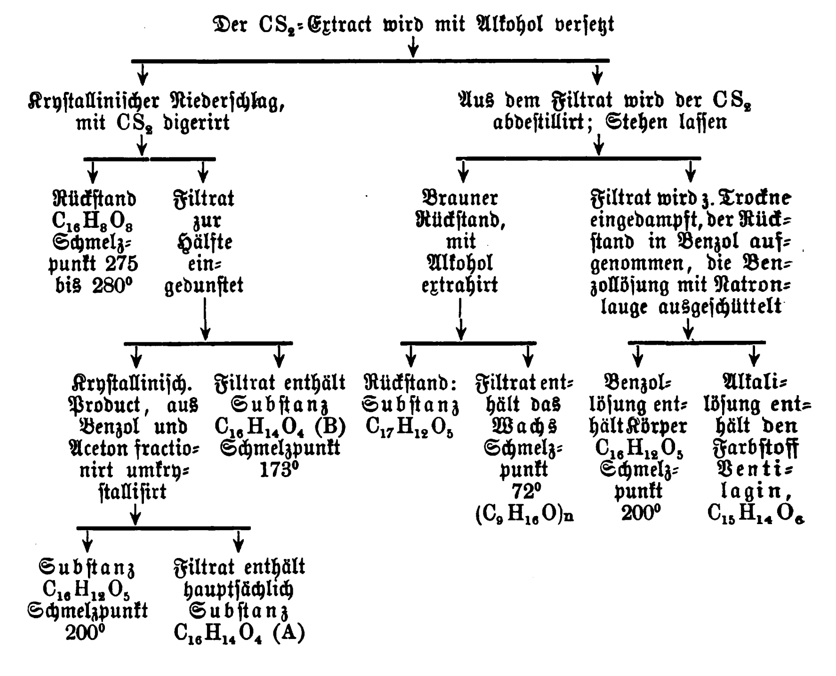
1. Verbindung $C_{16}H_8O_3$. Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol gereinigt, er bildet ein orangerothes, glänzendes Pulver, schwärzt sich beim Erhitzen bei 260° und schmilzt und verkohlt bei 275 bis 280°. Unlöslich in kochendem Alkohol, wenig in anderen organischen Solventien, löst er sich in Alkalien mit orangerother Farbe.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert er ein Acetylderivat, $C_{16}H_7O_8(C_2H_3O)$, röthlichgelbe Nadeln, bei 216 bis 220° unter Zersetzung schmelzend.

Mit Zinkstaub destillirt, entsteht daraus wahrscheinlich α-Methylanthracen, durch Kochen mit Jodwasserstoff wird eine $-CH_3$-Gruppe abgespalten. Der Körper dürfte ein Derivat des α-Methylanthrachinons sein: $CH_3.C_{14}HO_4(O_2)OH.O.CH_3$.

2. Verbindung $C_{16}H_{12}O_5$. Krystallisirt in langen, orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 200°, ist schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter

[1]) A. G. Perkin und Hummel, Journ. chem. soc. 65, 940.



in Benzol und Schwefelkohlenstoff, in Alkalien löst sie sich mit Purpurfarbe, in Ammoniak ist sie unlöslich. Mit Acetanhydrid entsteht ein **Diacetylderivat**: $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 185 bis 186°.

Mononitroderivat, $C_{16}H_{11}O_5NO_2$, bildet sich beim Aufkochen mit Salpetersäure (specif. Gew. 1,42). Gelbes Krystallpulver, Schmelzpunkt 215 bis 217°.

Tetranitroderivat, $C_{16}H_8O_5(NO_2)_4$. Das Mononitroderivat wird mit Salpetersäure (specif. Gew. 1,54) gekocht. Lange, dünne, orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 275° (unter Zersetzung).

Mit Zinkstaub destillirt, liefert der Körper $C_{16}H_{12}O_5$ einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 203°, α-Methylanthracen, mit Jodwasserstoff gekocht, wird eine —CH_3-Gruppe abgespalten (Anwesenheit einer Gruppe —O—CH_3). Diese Verbindung ist also jedenfalls ein **Emodinmonomethyläther**, also der **Monomethyläther** eines **Trioxy-α-Methylanthrachinons**. **Emodin** selbst (Trioxymethylanthrachinon) giebt ein ganz ähnliches Tetranitroderivat. Ein Glycosid dieses Emodinäthers, das **Polygonin**, ist von A. G. **Perkin** in der Wurzelrinde von Polygonum cuspidatum aufgefunden worden.

3. **Verbindung** $C_{16}H_{14}O_4$ (A). Bildet lange, farblose Nadeln, die sich bei 260° zersetzen. Diese Substanz ist fast unlöslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Aceton und Eisessig, in Alkalien löst sie sich erst in der Wärme mit gelbbrauner Farbe. Mit Zinkstaub destillirt, giebt sie **Methyl-**

anthracen, mit Chromsäure oxydirt, geht sie über in den oben beschriebenen Emodinäther vom Schmelzpunkt 200°.

Diese Verbindung dürfte demnach einen Trioxy-α-Methylanthranol-Monomethyläther vorstellen, da sie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Triacetylderivat (gelbgrünes Pulver) liefert, mit Salpetersäure aber den Tetranitro-Emodinmethyläther (s. oben).

4. Verbindung $C_{16}H_{14}O_4$ (B). Krystallisirt in hellgelben Nadeln, welche bei 173° schmelzen, ist schwer in Alkohol, leichter löslich in Benzol und Aceton. In Alkalien löst sich die Substanz mit gelbbrauner Farbe, die Lösung wird beim Stehen an der Luft roth und Säuren fällen dann daraus den oben beschriebenen Emodinmethyläther, zu demselben Product gelangt man mittelst Chromsäureoxydation; Salpetersäure erzeugt Tetranitroemodinäther.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Triacetylderivat, dessen alkoholische Lösung sich durch intensive Fluorescenz auszeichnet.

Wahrscheinlich ist auch diese Verbindung ein Trioxy-α-Methylanthranol-Monomethyläther, die Isomerie der diesen beiden Derivaten A und B zu Grunde liegenden Methylanthranole würde durch die Formeln:

OH
CH3 | C
CH
A.

CH3
CH
C
OH
B.

wiedergegeben.

5. Verbindung $C_{17}H_{12}O_5$. Ein chocoladebraunes, mikrokrystallines Pulver; kocht man es mit Alkalien, so geht es mit orangebrauner Farbe in Lösung, aus welcher sich beim Stehen an der Luft ein blauer Niederschlag, das Salz einer neuen Verbindung, ausscheidet.

6. Das Wachs, $(C_9H_{16}O)_n$. Mikroskopisch kleine, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 72°.

7. Der eigentliche Farbstoff: Ventilagin, $C_{15}H_{14}O_6$. Der Farbstoff wird aus der rothvioletten alkalischen Lösung (s. Schema) durch Säuren in Form eines kastanienbraunen Harzes gefällt.

Auf zweckmäßige Weise gereinigt, erhält man die Substanz als röthlichbraune, spröde, harzige Masse mit etwas Metallglanz, beim Erwärmen erweicht sie bei 100° und schmilzt bei 110°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, aus concentrirten Lösungen dieser Solventien scheidet er sich beim Erkalten als gelatinöse Masse aus. In Wasser und Petroleumäther ist er schwer löslich.

Ventilagin löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit purpurrother Farbe (etwas rother als Lösungen von Anthrapurpurin). Kochsalz fällt die Alkalisalze aus solchen Lösungen aus.

Destillirt man den Farbstoff mit Zinkstaub, so entsteht α-Methylanthracen; wird eine heiße Lösung von Ventilagin in Alkali mit Zinkstaub versetzt, so verhält es sich wie alle vorher beschriebenen Derivate des α-Methylanthrachinons, d. h. seine alkalische Lösung wird zuerst hell orangegelb, um beim Stehen an der Luft (durch Oxydation) die ursprüngliche Purpurfarbe wieder anzunehmen.

Perkin hebt den vermuthlich existirenden nahen Zusammenhang der Constitution des Ventilagins mit derjenigen des Alkannafarbstoffes, des Alkannins, hervor, da Liebermann und Römer zeigten, daß letzteres ebenfalls vom Methylanthracen sich ableitet. Ventilagin ist vielleicht ein Alkannin plus 2 Hydroxylgruppen.

Die Wurzelrinde der Ventilago madraspatana verdankt ihre färbenden Eigenschaften lediglich der Anwesenheit des Beizenfarbstoffes Ventilagin. Wie Perkin mittheilt, haben schon Gonfreville [1]) und Wardle [2]) Färbeversuche mit dieser Pflanze angestellt. Da der Farbstoff in Wasser nur wenig löslich ist, so läßt man die Temperatur des die Wurzelrinde enthaltenden Bades erst auf 70 bis 80° steigen, bis man mit dem Färben beginnt.

Auf Baumwolle werden erhalten:

Auf Thonerdebeize ein Purpurroth, blaustichiger als das mit Rothholz erzeugte, auf Eisen ein Grau bis Schwarz, auf Thonerde-Eisen ein braunes Purpur. Auf geölter chromgebeizter Baumwolle wird ein schönes Bordeauxroth erzeugt.

Auf Wolle und Seide werden analoge Färbungen erzielt, auf Zinnbeize ein Türkischroth.

Die mit Ventilago hergestellten Färbungen unterscheiden sich übrigens wesentlich von den mit Alkanna erhaltenen, denn dieses giebt mit Thonerdebeize ein Blaugrau.

Die Ventilago-Färbungen sind ziemlich lichtunecht, ähnlich wie die des Rothholzes, aber etwas seifenechter wie diese.

Zur Reihe des Isochinolins gehörender Farbstoff: Berberin.

Das Berberin wird größtentheils aus der Wurzel des Sauerdorns, Berberis vulgaris, gewonnen, einer Pflanze, die in ganz Europa und in Indien wild wächst. Der Farbstoff findet sich hauptsächlich in der Rinde der

[1]) Gonfreville, L'art de la teinture des laines, 1849. — [2]) Wardle, Report on the dyes and tans of India, 1887.

Wurzel, bis zu 17 Proc., im Stamm ist er, unter der Rinde und um das Mark herum, in bedeutend geringerer Menge vorhanden.

Berberin ist aber noch in einer Menge anderer Pflanzen, die den verschiedensten Familien angehören, aufgefunden worden. So in der Colombowurzel (von Cocculus palmatus) in Indien und Afrika, in Hydrastis canadensis, einer amerikanischen Ranunculacee, in dem aus Ober-Assam kommenden Färberholz wood unpar (4 Proc.), in der Wurzel von Coptis teeta und C. trifolia, oder Malunira aus China und Hindostan (Ranunculacee) bis zu 8 Proc. Stenhouse fand Berberin in der gelben Rinde der Anonacee: Caelolia oder Caelocline polycarpa aus Sierra-Leone, Dyson Perrins in der in Rio Grande heimischen St. Johannes-Wurzel und in der Rinde eines aus Bogota oder Boyota stammenden Baumes: Pachnelo.

A. G. Perkin entdeckte Berberin in der auf der Insel Cypern heimischen Berberis oetnensis [1]), in Toddalia aculeata [2]), einem zu den Rutaceen gehörenden, im subtropischen Himalaya wachsenden Strauche und in Evodia meliaefolia (Rutaceen) [2]), (E. glauca), die in China und Japan vielfach sowohl zum Färben als auch als Medicament Verwendung findet.

Der Farbstoff ist stets in der Wurzelrinde dieser Pflanze enthalten.

Meist wurden Extracte, seltener Abkochungen der Sauerdorn-Wurzel (Épine vinette) verwendet. Berberin färbt im neutralen Bade Wolle, Seide und tannirte Baumwolle direct an (gelb), wie die künstlichen basischen Farbstoffe. Hauptsächlich wurde es zum Färben von Seide benutzt, es erzeugt darauf unter Zusatz von Alaun eine ziemlich rein gelbe Nüance, außerdem gebrauchte man es noch zum Färben von Leder.

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$.

Das Berberin, ein Alkaloid, dem Hydrastin sehr nahe verwandt, ist der einzige basische Farbstoff der Natur.

Entdeckt wurde er von Chevalier und Pelletan [3]) 1826 in der Rinde von Xantoxylum clava Herculis und von ihnen unter dem Namen Xanthopikrin beschrieben.

Die erste Analyse des Berberins wurde von Buchner und Herberger [4]) ausgeführt, welche dasselbe in Berberis vulgaris entdeckt hatten und die Formel $C_{33}H_{36}N_2O_{12}$ (alt) dafür aufstellten; merkwürdiger Weise erklärten sie es für eine schwache Säure.

Fleitmann [5]), der später eine Abhandlung über Berberin veröffentlichte und darin den basischen Charakter dieser Substanz aufs Deutlichste darthat, gab ihr die Formel $C_{24}H_{18}NO_9$ (alt), die er aus zahlreichen Analysen von Salzen ableitete.

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 71, 1198. — [2]) Derselbe, ibid. 67, 413. — [3]) Chevalier und Pelletan, Journ. chim. med. II, p. 314. — [4]) Buchner und Herberger, Ann. Chem. Pharm. 24, 228. — [5]) Fleitmann, ibid. 59, 160.

Im Jahre 1861 erschien eine sehr genaue Arbeit über Berberin von J. Dyson Perrins[1]), dessen Analysen die jetzt allgemein angenommene Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ ergaben. Es ist diese Formel durch die neuen genauen Analysen des Farbstoffes sowie seiner Salze, die wir H. W. Perkin jun. verdanken, vollkommen bestätigt worden.

Das Berberin wird zweckmäßig aus der Wurzel von Berberis vulgaris oder Hydrastis canadensis gewonnen.

Man kocht die Wurzeln mit Wasser aus, concentrirt das Extract und fügt Alkohol hinzu, wodurch fremde Bestandtheile niedergeschlagen werden. Der filtrirte Alkohol wird zum größten Theil abdestillirt, nach einigem Stehen scheiden sich dann Berberinkrystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser oder Alkohol gereinigt werden.

Oder aber man vermischt den Alkohol mit $^1/_4$ Vol. Wasser, destillirt $^5/_6$ der Flüssigkeit ab, vermischt den Rückstand noch heiß mit verdünnter Schwefelsäure und zerlegt das gebildete Berberinsulfat mit frisch gefälltem Bleioxyd.

H. W. Perkin jun.[2]) versetzt eine heiße, wässerige Lösung von reinem Berberin-Chlorhydrat mit Soda und krystallisirt das nach dem Erkalten ausgeschiedene und getrocknete Berberin so lange aus 80 procentigem Alkohol um, bis rein gelbe Nadeln erhalten werden.

Ganz reines Berberin wird nach Gaze[3]) auch durch 12 stündiges Kochen von 2 g Acetonberberin mit 50 ccm absolutem Alkohol und 5 ccm Chloroform dargestellt.

Aus Wasser krystallisirt, bildet das Berberin gelbe, glänzende Nadeln, die $5^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten (nach Hermann Schreiber, Dissertation, Marburg 1888: 6 Mol.). 3 Mol. gehen beim Trocknen bei 100° weg, beim Erwärmen bis auf 160° tritt vollständige Zersetzung ein. Aus Berberinsulfat mit Baryt abgeschiedenes und aus heißem Wasser umkrystallisirtes Berberin soll bei 100° alles Wasser verlieren und dann bei 145° schmelzen. Aus Chloroform krystallisirt die Base in triklinen Tafeln mit 1 Mol. $CHCl_3$.

Das Berberin ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwieriger in kaltem Wasser und in Chloroform, fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Essigäther. Es ist optisch inactiv.

H. W. Perkin jun. hat noch folgende Versuche mit diesem Farbstoff angestellt:

Aus einer alkoholischen Lösung wird durch alkoholisches Kali ein amorpher, röthlich weißer Niederschlag gefällt, der noch anorganische Bestandtheile enthält.

Bromwasser, zu einer verdünnten Berberinlösung gefügt, erzeugt eine aus heißem Wasser in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die das Hydrobromid einer neuen Base vorstellt.

Phenylhydrazin, Hydroxylamin, sowie die Phosphorchloride wirken nicht auf den Farbstoff ein.

[1]) J. Dyson Perrins, Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, S. 176. — [2]) H. W. Perkin jun., Journ. chem. soc. 1889, 55, 64. — [3]) Gaze, Beilstein's Handb. d. organ. Chemie 1897, III, S. 799.

Chlorwasser erzeugt je nach der Concentration der Berberinlösung hell bis tief braunrothe Färbungen.

Concentrirte Salpetersäure löst Berberin auf, aus der dunkeln Lösung fällt Wasser eine zum Theil in Ammoniak lösliche gelbe Masse, beim Erwärmen aber wird unter Entwickelung rother Dämpfe eine gelbe Lösung erhalten, welche Beronsäure, Oxalsäure und andere Producte enthält.

Ferrocyankalium in alkalischer Lösung giebt einen gelben Niederschlag.

Charakteristisch ist noch folgende Reaction: Wird eine kleine Menge Berberin kurze Zeit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gekocht, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak versetzt, so entsteht eine intensiv schwarzviolette Färbung.

Das Berberin scheint keinen scharfen Schmelzpunkt zu haben, sondern sich oberhalb 160° zu zersetzen. Die zahlreichen Salze des Berberins[1]), welche untersucht und analysirt worden sind, sind meistens goldgelb gefärbt und in verdünnten Säuren weniger löslich als in Wasser. Die Mehrzahl derselben krystallisirt sehr schön. Das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{17}NO_4.HCl)_2Pt.Cl_4$, z. B. bildet gelbe Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind.

Verbindung mit Chloroform[2]), $C_{20}H_{17}NO_4.CH.Cl_3$. Glänzende, trikline Tafeln, Schmelzpunkt gegen 179°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform. Verdünnte Säuren zerlegen nicht. $C_{20}H_{17}NO_4.2CHCl_3$. Prismen. Verliert bei 100° 1 Mol. $CHCl_3$.

Alkoholat[3]), $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_6O$. Gelb, krystallinisch, wird durch Wasser zerlegt.

Verbindung mit Aceton[4]), $C_{20}H_{17}NO_4C_3H_6O$. Entsteht beim Versetzen einer heißen Lösung von 50 g Berberinsulfat in 1 Liter Wasser und 500 g Aceton mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Gelbes Krystallpulver, verliert beim Kochen alles Aceton.

Constitution des Berberins.

Zur Ermittelung der Constitution des Berberins sind eine große Zahl von Untersuchungen ausgeführt worden; dank einer äußerst genauen und scharfsinnigen Arbeit von H. W. Perkin jun. ist es auch gelungen, dieses Problem zu lösen.

Bernheimer und Bödecker[5]) erhielten bei der Kalischmelze des Berberins sowohl als beim Destilliren mit Kalk oder mit Bleioxyd eine flüchtige

[1]) Fleitmann, l. c. Perrins, l. c. Hewey, Ann. Chem. Pharm. **115**, 133. Clarke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1399. Hinterberger, Ann. Chem. Pharm. **82**, 314. Kohl und Swoboda, Jahresber. 1852, S. 560. Gaze, Beilstein's Handb. d. organ. Chemie 1897, III, S. 799. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. **3**, 333. H. W. Perkin jun., l. c. Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **129**, 26. E. Schmidt, Beilstein's Handb. d. organ. Chemie 1897, III, S. 799. Flückiger, Jahresber. 1872, S. 748. — [2]) Gaze, l. c. E. Schmidt, l. c. — [3]) Gaze, l. c. — [4]) Gaze, l. c. — [5]) Bernheimer und Bödecker, Gazz. chim. ital. **13**, 342.

Base, die sie für Chinolin hielten. Dieselbe dürfte aber wohl Isochinolin gewesen sein.

Hlasiwetz und Gilm[1]) untersuchten ebenfalls die Einwirkung des schmelzenden Kalis auf die Base; sie isolirten als Producte dieser Reaction zwei Säuren, $C_9H_8O_5$ und $C_8H_8O_4$, diese letztere, die in Aether löslich war, wurde Berberinsäure genannt.

Dieser Versuch ist von H. W. Perkin jun.[2]) wiederholt worden; er untersuchte die Berberinsäure und bestätigte die Formel von Hlasiwetz und Gilm.

Die Berberinsäure krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, ihr Schmelzpunkt liegt bei 165°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Wasser, die wässerige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blaugrün und dann auf Zusatz von Ammoniumtartrat blutroth gefärbt.

Bei der trockenen Destillation zerfällt die Berberinsäure in Homobrenzcatechin und Kohlensäure, $C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2$, sie wird also als Homobrenzcatechincarbonsäure aufzufassen sein.

Das Berberin enthält zwei Methoxylgruppen, wie das von Gaze, Schreiber und Stubbe[3]) nach der Methode von Zeisel nachgewiesen worden ist.

Hydroberberin. Hlasiwetz und Gilm[4]) gelang es, durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure Berberin in das Hydroberberin überzuführen. Diese Verbindung ist eine tertiäre Base und enthält vier Wasserstoffatome mehr als das Berberin: $C_{20}H_{21}NO_4$.

Oxydation des Berberins.

Weidel[5]) untersuchte die Einwirkung von Salpetersäure auf Berberin. Schon Fleitmann[6]) studirte diese Reaction, erhielt aber nur Oxalsäure neben einer harzigen, gelben Substanz. Weidel jedoch, der so verfuhr, daß er das Alkaloïd mit der acht- bis zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure übergoß, wobei es rasch in Lösung ging und die Temperatur derselben auf 70 bis 80° stieg, und schließlich noch so lange kochte, bis die Farbe der Flüssigkeit licht weingelb geworden war, konnte mittelst ihres Kalksalzes als Oxydationsproduct isoliren die:

Berberonsäure, identisch mit $\alpha\gamma\beta'$-Pyridintricarbonsäure, $C_8H_5NO_6$, von Ahrens[7]) dargestellt durch Oxydation des entsprechenden Trimethylpyridins, sie hat die Constitution:

---

[1]) Hlasiwetz und Gilm, Ann. Chem. Pharm. 115, 45; 122, 256. — [2]) H. W. Perkin jun., Journ. chem. soc. 55, 88. — [3]) Gaze, Schreiber und Stubbe, Ann. Pharm. 228, 604. — [4]) Hlasiwetz und Gilm, Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, S. 191. Link, Archiv d. Pharm. 230, 734. — [5]) Weidel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 410. — [6]) Fleitmann, Ann. Chem. Pharm. 59, 160. — [7]) Ahrens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2996.

COOH

COOH— —COOH

N

Ihr Kalksalz ist in Wasser schwer löslich.

E. Schmid und Schilbach[1]) oxydirten das Berberin in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und erhielten Hemipinsäure und Hydrastinsäure. H. W. Perkin jun. wiederholte mit dem gleichen Erfolge diesen Versuch; es kann kein Zweifel herrschen, daß diese beiden Säuren identisch sind mit denjenigen, die auch bei der Oxydation des Hydrastins bezw. des Narcotins entstehen:

COOH

CH_3.O— —COOH

CH_3.O—

Hemipinsäure

O— —COOH

CH_2

O— —COOH

Hydrastinsäure

Das Berberin muß also, wie das Hydrastin, einen Pyridinring mit zwei Benzolringen verbunden haben, von denen der eine zwei Methoxylgruppen, der andere die Gruppe CH_2O_2 enthält:

CH_2

O— CH_2

CH_2

O— N—CH_3

CH

CH—O

—CO

—O.CH_3

O.CH_3

Hydrastin

H. W. Perkin jun.[2]) unterwarf eine große Quantität Berberin der Permanganat-Oxydation, indem er je 7 g Berberinchlorhydrat in etwa $^1/_2$ Liter Wasser von 70° löste, 1 g Kaliumcarbonat hinzufügte und eine heiße

[1]) E. Schmid und Schilbach, Archiv f. Pharm. 225, 141; 228, 596. — [2]) H. W. Perkin jun., l. c. und Journ. chem. soc. 57, 991.

Lösung von 9 g Kaliumpermanganat in $1/_2$ Liter Wasser entweder in einem feinen Strahle, tropfenweise oder ziemlich rasch hinzulaufen ließ.

Es wurden auf diese Weise ein gelber Niederschlag und eine gelbe Lösung erhalten und getrennt verarbeitet.

Der gelbe Niederschlag wurde durch Behandeln mit warmer, verdünnter Sodalösung zerlegt in eine alkalische Lösung und einen unlöslichen Rückstand; die gelbe, wässerige Lösung wurde mit Aether extrahirt u. s. w. Nebenstehende Tabelle I zeigt die Verarbeitung des Niederschlages, Tabelle II die der Flüssigkeit.

Diese neuen interessanten Oxydationsproducte des Berberins sind von Perkin sämmtlich genau studirt worden, sie haben nach ihm folgende Constitutionsformeln:

Oxyberberin, $C_{20}H_{17}NO_5$:

$$\begin{array}{l} CH_3.O \\ CH_3.O \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{l} CH{=}C\text{————————} \\ \qquad | \\ CO{-}N.CH_2.CH_2 \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > CH_2.$$

Dioxyberberin, $C_{20}H_{17}NO_6$:

$$\begin{array}{l} CH_3.O \\ CH_3.O \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{l} CO{-}CH\text{————————} \\ \qquad | \\ CO{-}N{-}CH_2.CH_2 \end{array} > C_6H_6 < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > CH_2.$$

Berberal, $C_{20}H_{17}NO_7$:

$$\begin{array}{l} CH_3.O \\ CH_3.O \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{l} COH \qquad CO\text{————} \\ \qquad\quad / \\ CO{-}N{-}CH_2{-}CH_2 \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > CH_2.$$

Anhydroberberilsäure, $C_{20}H_{17}NO_8$:

$$\begin{array}{l} CH_3.O \\ CH_3.O \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > N.CH_2{-}CH_2{-}\overset{COOH}{C_6H_2} < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > CH_2.$$

Berberilsäure, $C_{20}H_{19}NO_9$:

$$\begin{array}{l} CH_3.O \\ CH_3.O \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{l} COOH \qquad\quad COOH \\ CO.NH.CH_2.CH_2 \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > CH_2.$$

Berilsäure, $C_{20}H_{15}NO_8$:

$$\begin{array}{l} CH_3.O \\ CH_3.O \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > N{-}CH{=}CH\,.\,\overset{COOH}{C_6H_2} < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > CH_2\ (?).$$

ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid, $C_{10}H_9NO_3$:

$$CH_2 < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{l} CO{-}NH \\ \qquad\ | \\ CH_2{-}CH_2 \end{array}.$$

Es würde zu weit führen, die experimentellen Arbeiten hier alle zu besprechen, welche zur Aufstellung dieser Constitutionsformeln geführt haben,

I. Gelber Niederschlag, wurde mit warmer, verdünnter Sodalösung behandelt und filtrirt.

<table>
<tr><td colspan="3">Rückstand wurde mit Essigsäure ausgekocht:</td><td>Sodalösung enthält:</td></tr>
<tr><td rowspan="2">In Essigsäure unlöslich:
Berberin-Sulfit,
$C_{20}H_{17}NO_4H_2SO_3$.</td><td colspan="2">Aus der essigsauren Lösung scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, es wird davon abfiltrirt.</td><td rowspan="2">Berberilsäure, $C_{20}H_{19}NO_9$.
Anhydroberberilsäure,
$C_{20}H_{17}NO_8$.</td></tr>
<tr><td>Krystalle:
Anhydroberberilsäure,
$C_{20}H_{17}NO_8$.</td><td>Filtrat:
Berberal, $C_{20}H_{17}NO_7$.</td></tr>
</table>

II. Gelbe Lösung, zur Hälfte eingedampft, vom Niederschlag filtrirt.

<table>
<tr><td rowspan="5">Niederschlag:
Oxyberberin,
$C_{20}H_{17}NO_5$.
Dioxyberberin,
$C_{20}H_{17}NO_6$.
Anhydro-berberilsäure,
$C_{20}H_{17}NO_8$.</td><td colspan="5">Filtrat, zur Hälfte eingedampft und 20 mal mit Aether extrahirt:</td></tr>
<tr><td colspan="4">Aetherische Lösung eingedunstet, Rückstand mit verdünnter Soda ausgekocht und heiß vom Ungelösten filtrirt.</td><td rowspan="4">Wässerige Lösung:
Hemipinsäure,
$C_{10}H_{10}O_6$.
ω-Amidoäthyl-piperonylcarbon-säure-Anhydrid,
$C_{10}H_9NO_3$.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">In Soda un-löslich:
Hemipinsäure-Anhydrid,
$C_{10}H_8O_5$.</td><td colspan="3">Die erkaltete Sodalösung von ausgeschiedenen Krystallen filtrirt.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Krystalle:
Anhydrid der
ω-Amidoäthyl-piperonylcarbon-säure,
$C_{10}H_9NO_3$.</td><td colspan="2">Filtrat giebt nach dem Versetzen mit Salzsäure einen Niederschlag, wovon abfiltrirt wird:</td></tr>
<tr><td>Niederschlag:
Berilsäure,
$C_{20}H_{15}NO_8$.</td><td>Filtrat:
Hydrastinsäure,
$C_9H_6O_6$.
Hemipinsäure,
$C_{10}H_{10}O_6$.</td></tr>
</table>

es möge aus diesem Grunde nur die Untersuchung über das Berberal behandelt werden, da diese ganz besonders für die Constitution des Berberins maßgebend wurde.

Das Berberal, $C_{20}H_{17}NO_7$, ist in dem bei der Oxydation des Berberins entstandenen gelben Niederschlage enthalten und wird aus der essigsauren Lösung desselben mit Wasser ausgefällt. Aus 1 kg Berberinhydrochlorid werden ungefähr 10 g davon erhalten. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 148 bis 150°. Die Lösungen der nicht ganz reinen Substanz zeigen eine prächtige Fluorescenz. Das Berberal ist unlöslich in Alkalien.

Wird Berberal mit 25 procentiger Schwefelsäure gekocht, so wird es unter Hydrolysirung gespalten in eine Säure und einen stickstoffhaltigen Körper: $C_{20}H_{17}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{10}H_9NO_3$, daneben wird noch eine Verbindung $C_{20}H_{19}NO_8$ erhalten. Ganz dieselbe Spaltung erleidet das Berberal beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge.

Der Körper $C_{10}H_{10}O_5$ ist eine Säure, bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 121 bis 122°; er ist isomer mit der Opiansäure und wurde deshalb Pseudoopiansäure genannt. Die Verbindung enthält zwei Methoxylgruppen, giebt beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure, beim Kochen mit Kalilauge aber Veratrumsäure und Ameisensäure, $C_{10}H_{10}O_5 + 2KOH = (CH_3O)_2C_6H_3COOK + HCOOK + H_2O$.

Mit Hydroxylamin giebt die Säure ein Aldoxim, wodurch eine Aldehydgruppe nachgewiesen wird, beim Erwärmen geht dieses über in das gleiche Hemipinimid, das auch aus der Opiansäure erhalten wird.

Durch Natriumamalgam wird die Pseudoopiansäure reducirt zum Pseudomeconin[1]):

```
              CH2—O
               |   |
CH3.O—  /\—CO.
CH3.O—  \/
```

Da aus der Opiansäure:

```
              COOH
CH3.O—  /\—CHO,
CH3.O—  \/
```

das gleiche Hemipinimid entsteht:

```
              CO—NH
               |   |
CH3.O   /\—CO,
CH3.O   \/
```

[1]) Vergl. Salomon, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 884.

so muß in der Pseudoopiansäure nur die Stellung von —CHO und —COOH die umgekehrte sein:

CHO

$CH_3{-}O{-}$ $\quad$ ${-}COOH$.

$CH_3{-}O{-}$

Pseudoopiansäure

Der stickstoffhaltige Körper von der Formel $C_{10}H_9NO_3$ ist das ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäure-Anhydrid, es krystallisirt aus kochendem Wasser in prächtigen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 181 bis 182°.

Diese Verbindung besitzt die Gruppe =NH, da sie mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefert. Sie hat, worauf Perkin sogleich hinwies, große Aehnlichkeit mit dem Oxyhydrastinin und unterscheidet sich davon in der Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von CH_2:

CH_2

$O{-}$ $\quad$ CH_2

$CH_2\langle$ $\quad$.

$C{-}$ $\quad$ $N{-}CH_3$

CO

Oxyhydrastinin

In der That gelang es, die neue Substanz, $C_{10}H_9NO_3$, in Hydrastinin überzuführen, und zwar auf folgendem Wege:

Das oben erwähnte Nitrosamin zersetzt sich beim Kochen mit Sodalösung, indem es Stickstoff verliert und in Oxyäthylpiperonylsäure übergeht:

$$C_{10}H_8NO_3.NO + H_2O = N_2 + (CH_2O_2).C_6H_2\left\langle\begin{matrix}COOH\\CH_2.CH_2OH\end{matrix}\right. .$$

Diese Säure wurde nun zunächst durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid:

$$(CH_2O_2).C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO.Cl\\CH_2{-}CH_2.Cl\end{matrix}\right. ,$$

und dieses durch Einwirkung von Methylalkohol in Chloräthyl-Piperonylsäuremethylester übergeführt:

$$(CH_2O_2)C_6H_2\left\langle\begin{matrix}COO.CH_3\\CH_2.CH_2.Cl\end{matrix}\right. .$$

Mit alkoholischer Methylaminlösung gekocht, ging diese Chlorverbindung in das Amid:

$$(CH_2O_2)C_6H_2\left\langle\begin{matrix}COOCH_3\\CH_2.CH_2.NH{-}CH_3\end{matrix}\right. ,$$

über, das nun beim Kochen mit alkoholischem Kali eine Substanz lieferte, die sich als vollkommen identisch mit dem Oxyhydrastinin erwies:

$$CH_2\langle{}^{O-}_{O-}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2-NH.CH_3}_{COOCH_3} = CH_3OH + CH_2\langle{}^{O-}_{O-}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO}\rangle N.CH_3.$$

Durch diese interessante Synthese ist bewiesen, daß das ω-Aethylpiperonylcarbonsäureanhydrid die Constitution:

$$CH_2\langle{}^{O-}_{O-}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO}\rangle NH$$

besitzt, also als Noroxyhydrastinin bezeichnet werden kann.

Es gelang nun auch, aus dem ω-Aethylpiperonylcarbonsäureanhydrid und Pseudoopiansäure die Synthese des Berberals zu bewerkstelligen, einfach dadurch, daß gleiche moleculare Mengen der beiden Substanzen auf 180° erwärmt wurden, wobei 1 Mol. H_2O austrat.

Nun enthält aber das Berberal eine Aldehydgruppe, da es mit Phenylhydrazin reagirt, es muß sich also die Pseudoopiansäure mittelst ihres Carboxyls mit dem Noroxyhydrastinin condensirt haben:

$$CH_2\langle{}^{O-}_{O-}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO}\rangle NH \quad HOOC-C_6H_2(CHO)(O.CH_3)(O.CH_3)$$

ω-Aethylpiperonylcarbonsäure-Anhydrid — Pseudoopiansäure

$$= CH_2\langle{}^{O-}_{O-}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO}\rangle N-CO-C_6H_2(CHO)(O.CH_3)(O.CH_3) + H_2O.$$

Berberal

Das Berberal ist aus dem Berberin selbst entstanden durch Oxydation, d. h. durch Zufuhr von drei Sauerstoffatomen. Eliminirt man also aus der Formel des Berberals 3 O, so kommt man zu der Berberin-Formel von Perkin:

CH_2

CH_2 O— —O CH_2 N

C || C—CH.

CH_3—O

CH_3—O

Berberin

Farbstoffe der Indolgruppe.

Indigo[1].

Der Indigo, der schon seit den ältesten Zeiten im Orient gekannt und zum Färben gebraucht wurde, und dem, wenigstens zur Zeit, als die natürlichen Farbstoffe ihre Herrschaft noch uneingeschränkter ausübten, wohl mit Recht der Name des „Königs der Farbstoffe“ gebührte, kommt in der Natur sehr verbreitet vor. Zunächst in den verschiedenen Arten von Indigofera (Papilionaceen), Indigofera tinctoria u. s. w. Die eigentliche Heimath derselben ist Ostindien (vom 20. bis 30. Grade), sie gedeihen aber auch in China, Japan, auf den Philippinen, in Centralamerika, Brasilien, Java u. s. w.

Ferner sind hier zu erwähnen: Isatis tinctoria, der Färber-Waid (Cruciferen). Der Anbau des Waid wurde in früheren Zeiten in Europa (Frankreich, Deutschland, England) in großem Maßstabe betrieben. Allmählich aber verdrängte der Indigo den Waid vollständig, er enthält eben zu wenig Farbstoff, etwa nur $^1/_{30}$ von der Menge, welche die Indigoarten liefern. Polygonum tinctorium, der Färberknöterich, wird in China (Län), seiner Heimath, und auch im Kaukasus zur Indigogewinnung benutzt, er soll ein sehr gutes Material liefern.

---

[1]) Ueber den Indigo ist schon eine reiche Literatur vorhanden und aus diesem Grunde soll hier nur eine ganz kurze, historische Zusammenstellung des Nöthigsten über Herkunft, Gewinnung, Chemie und Synthese Platz finden. Im Uebrigen sei hier besonders verwiesen auf das Werk von G. v. Georgievics: Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkte. Leipzig und Wien (Franz Deutike) 1892. Man findet darin Alles über Geschichte, Gewinnung, Chemie, Anwendung und Handelsstatistik des Indigos, sowie auch eine Uebersicht über die ältere Literatur. Ferner A. Reissert: Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen. Mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur. Berlin (Friedländer u. Sohn) 1898. R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe. Berlin (Springer) 1897. Handbuch der chemischen Technologie von Bolley-Birnbaum-Engler: Die Theerfarbstoffe II, 1620. Braunschweig (Friedr. Vieweg u. Sohn) 1880—1883.

In Indien wird aus einem indigoführenden Oleander, Nerium tinctorium, Indigo dargestellt. Ueberhaupt scheint es, daß Indigo sich in vielen Pflanzen findet [1]).

Der Hauptsitz der Indigocultur in Ostindien ist Bengalen [2]).

Die Pflanze wird dreimal geerntet, im Juni, September und Januar. Zwar findet sich der Indigo in der ganzen Pflanze, hauptsächlich aber in den Blättern, dieselben enthalten etwa 0,5 Proc., die ganze Pflanze 0,2 Proc. (nach Rawson) des Farbstoffes. Die Bündel der Indigopflanze werden in gemauerten und cementirten Kufen (steeping vat) aufgeschichtet und mit Wasser übergossen; es beginnt nun bald eine Gährung, die sich durch Schäumen und starke Kohlensäureentwickelung bemerkbar macht, dabei wird der Farbstoff in löslicher Form vom Wasser aufgenommen. Nach beendigter Gährung wird die (meistens olivfarbige) Flüssigkeit in die tiefer stehenden Schlagkufen (beating vat) abgelassen.

Hierin muß jetzt die Oxydation zu Indigoblau vorgenommen werden, das geschieht entweder durch Schlagen des Wassers mit Bambusstöcken, oder jetzt wohl ausschließlich durch Rührvorrichtungen [3]); Einblasen von Luft allein, ohne Rühren, hat sich als nicht vortheilhaft erwiesen (Rawson).

Der Indigo setzt sich als feines, sandiges Pulver ab, er wird dann entweder gleich abgepreßt, oder, was gegenwärtig meistens geschieht, vorher „gekocht", das heißt in großen Kesseln mit Wasser kurze Zeit aufgekocht. Dadurch wird der Indigo nicht nur feuriger und schöner im Aussehen, sondern er wird auch an weiterem Gähren und Faulen verhindert und schließlich wird ein im rohen Indigo enthaltener, brauner Extractivstoff auf diese Weise entfernt.

Nach dem Pressen wird der Farbstoff in Trockenschuppen an der Luft getrocknet.

100 kg (trockene) Pflanzen liefern etwa $1^1/_2$ bis 2 kg Indigo.

Der Gehalt an Indigo ist sehr verschieden, er schwankt zwischen 20 bis 95 Proc. Indigotin.

Was die Werthbestimmungen des Handelindigos betrifft, so sei hier auf die citirten Werke verwiesen [4]).

Es ist eine der interessantesten Fragen der Indigochemie, in welcher Form der Indigo in der Pflanze vorhanden ist bezw. vom Wasser bei der Gährung aufgenommen wird.

Indigoblau findet sich in den Pflanzen nicht vor; nach der Ansicht von Chevreul [5]) sowohl wie von Girardin und Preißer [6]) hielt man lange Zeit die präexistirende Substanz für Indigweiß, bis Schunck in Isatis tinctoria und Polygonum tinctorium ein Glycosid, das Indican, entdeckte.

---

[1]) Eine Aufzählung solcher Pflanzen findet sich bei Georgievics. — [2]) Vor Kurzem hat Ch. Rawson interessante Mittheilungen über die Indigocultur und Gewinnung in Bengalen gemacht. Journ. soc. chem. ind. 1899, **18**, 467. — [3]) Beschreibung solcher Maschinen bei Rawson, l. c. — [4]) Hier noch: Koppeschar, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 1. — [5]) Chevreul, Journ. phys. **65**, 309; **66**, 369. Ann. chim. **66**, 8; **68**, 284. — [6]) Girardin und Preißer, Journ. Pharm. **26**, 344.

Dieser Körper, $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?) oder $C_{14}H_{17}NO_6$, der wahrscheinlich auch in allen anderen Indigo liefernden Pflanzen vorkommt, spaltet sich nach Schunck beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zu Indigotin und einer Zuckerart, Indigoglucin:

$$2\,C_{26}H_{31}NO_{17} + 4\,H_2O = \underset{\text{Indigotin}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Indigoglucin}}{6\,C_6H_{10}O_6}.$$

Dieselbe Spaltung erleidet das Indican auch bei der Gährung; das gebildete Indigblau wird aber sogleich zu Indigweiß reducirt, das dann in den Schlagkufen zu Indigo oxydirt wird. Später fanden Schunck und Römer[1]), daß das Pflanzenindican nur bei Gegenwart von Luft durch Salzsäure zu Indigo gespalten wird, bei Abwesenheit von Sauerstoff entsteht keine Spur von Indigoblau.

In neuester Zeit sind Marchlewski und Radcliffe[2]) zu der Ansicht gekommen, daß das Indican das Glycosid des Indoxyls ist:

$$C_6H_4\langle C(-O-CH\!-\!CH.(CH.OH)_3.CH_2OH)=CH\rangle NH \quad (CH\!-\!CH \text{ durch } O \text{ verbunden}).$$

Bei der Hydrolyse wird demnach Indoxyl und Glucose gebildet, Indoxyl aber kann nur bei Gegenwart von Sauerstoff in Indigblau übergehen:

$$C_6H_4\langle C(-O-CH\!-\!CH(CH.OH)_3.CH_2OH)=CH\rangle NH + H_2O$$

$$= \underset{\text{Indoxyl}}{C_6H_4\langle C(OH)=CH\rangle NH} + \underset{\text{Traubenzucker}}{CHO-(CH.OH)_4CH_2.OH}.$$

$$2\;C_6H_4\langle C(OH)=CH\rangle NH + O_2 = \underset{\text{Indigo}}{C_6H_4\langle CO, NH\rangle C{=}C\langle CO, NH\rangle C_6H_4} + 2\,H_2O.$$

Es scheint noch nicht ganz sicher zu sein, wie die Gährung verläuft, ob bei derselben ein Mikroorganismus (Bacillus indigogenus) thätig ist oder nicht.

Constitution und Synthesen des Indigoblaus (Indigotin).

Erdmann[3]) und Laurent[4]) finden die Oxydation des Indigos mit Chromsäure bezw. Salpetersäure zu Isatin 1841.

---

[1]) Schunck u. Römer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 2311. — [2]) Marchlewski u. Radcliffe, Journ. soc. chem. ind. 17, 430. — [3]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie 19, 321; 24, 3. — [4]) Laurent, ibid. 25, 430; 26, 123; 28, 337.

Bildung von Anilin durch Destillation von Indigo mit Kali: Fritzsche 1848 [1]).

Schmelzen von Indigo mit Kali bei Luftabschluß giebt Anthranilsäure: Fritzsche 1848 [1]).

A. v. Baeyer, Entdeckungen über den Zusammenhang der Körper der Indigoreihe mit Indol: Reduction des Isatins durch Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure liefert Dioxindol (Lactam der o-Amidomandelsäure), dieses geht, mit Jodwasserstoff oder Natriumamalgam behandelt, in Oxindol über (1865) [2]).

Destillation von Oxindol [3]) (1865) und von Indigo selbst [4]) (1868) mit Zinkstaub erzeugt Indol.

Synthese des Indols durch Schmelzen von ortho-Nitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile [5]) (1869). Aufstellung der Constitutionsformel für Indol:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH{-}COOH\\ NO_2\end{matrix}\right. = CO_2 + O_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CH.$$

Indol

1869 wurde zum ersten Male Indigo aus Isatin von v. Baeyer und Emmerling [6]) dargestellt (Erhitzen des Isatins unter Druck mit Phosphortrichlorid, Chloracetyl und Phosphor).

1870 fanden Engler und Emmerling [7]) die erste künstliche Darstellung des Indigoblaus, das Gelingen derselben wurde später bezweifelt [8]), neuerdings aber mit Sicherheit festgestellt [9]).

1875 findet Nencki [10]) die Oxydation des in Wasser suspendirten Indols zu Indigo mittelst ozonisirter Luft.

Constitution des Isatins.

Kekulé [11]) sprach 1869 die Ansicht aus, Isatin sei das innere Anhydrid der ortho-Amidophenylglyoxylsäure (Isatinsäure).

v. Baeyer und Suida [12]) stellten Oxindol aus ortho-Amidophenylessigsäure dar (1878) (Reduction der ortho-Nitrosäure):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2COOH\\ NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ NH\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O.$$

Oxindol

---

1) Fritzsche, Journ. f. prakt. Chemie 23, 67; 28, 139. — 2) v. Baeyer und Knop, Ann. Chem. Pharm. 140, 1. — 3) v. Baeyer, ibid. 140, 295; Suppl. 7, 56. — 4) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1, 17. — 5) v. Baeyer und Emmerling, ibid. 2, 679. — 6) v. Baeyer und Emmerling, ibid. 2, 680. — 7) Engler und Emmerling, ibid. 3, 885. — 8) Wichelhaus, ibid. 9, 1106. — 9) Engler, ibid. 28, 309. — 10) Nencki, ibid. 8, 727. — 11) Kekulé, ibid. 2, 748. — 12) v. Baeyer und Suida, ibid. 11, 582.

Adoptirung der Kekulé'schen Isatinformel durch v. Baeyer und Suida[1]) 1878:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO \quad \text{später:} \quad C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle\!\!=\!C{-}OH.$$

Isatin

1878 Synthese des Isatins durch v. Baeyer[2]) aus Oxindol:

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C=N.OH}_{N}\rangle\!\!=\!C.OH = C_6H_4\langle{}^{CH\langle NH_2}_{N}\rangle\!\!=\!C.OH.$$

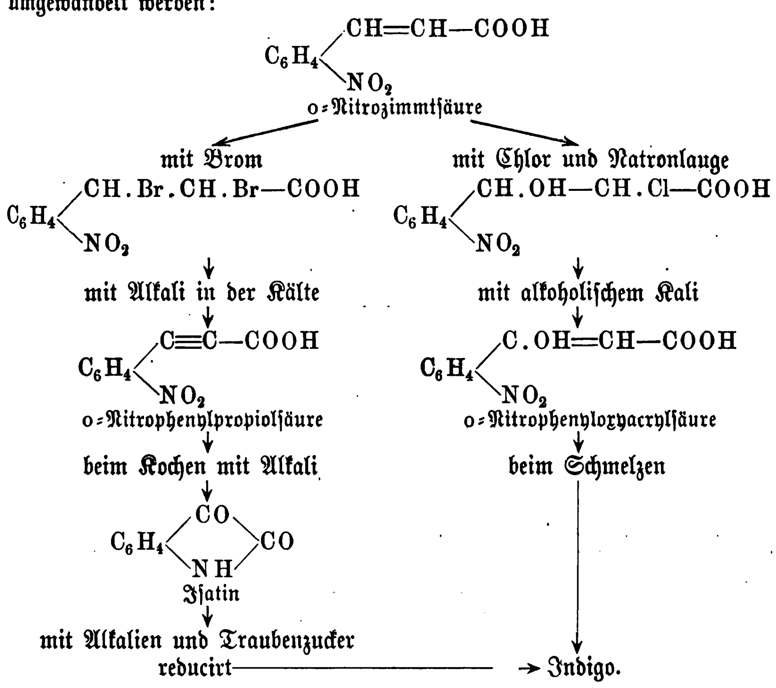
Nitrosooxindol (Isatoxim) — Amidooxindol

Amidooxindol giebt mit Eisenchlorid oxydirt Isatin. Synthese des Isatins aus o-Amidophenylglyoxylsäure von Claisen und Shadwell[3]) 1879.

Mit der Synthese des Isatins war die erste Totalsynthese des Indigos vollendet.

Indigo-Synthesen aus Zimmtsäure von v. Baeyer 1880[4]).

o-Nitrozimmtsäure kann auf zwei verschiedenen Wegen zu Indigoblau umgewandelt werden:



[1]) v. Baeyer und Suida, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 584. — [2]) v. Baeyer und Knop, ibid. 11, 1228. — [3]) Claisen und Shadwell, ibid. 12, 350. — [4]) v. Baeyer, ibid. 13, 2254.

Untersuchungen über die Constitution des Indigoblaus.

Darstellung der Isatogensäure aus ortho-Nitrophenylpropiolsäureester mit Schwefelsäure 1881 [1]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \equiv C - COOC_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO - C - COOC_2H_5 \\ N \text{———} O \end{matrix}\right.,$$

Isatogensäureester

durch Reduction entsteht daraus Indoxylsäureester:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C-OH \\ \| \\ NH \end{matrix}\right\rangle C - COOC_2H_5,$$

Indoxylsäureester

Oxydation desselben giebt Indigo.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, liefert die freie Säure Indoxyl:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C-OH \\ \| \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH.$$

Indoxyl

Synthese des Indigoblaus aus dem ihm zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe, dem Diphenyldiacetylen:

$$C_6H_5 - C \equiv C - C \equiv C - C_6H_5$$

(von Glaser dargestellt 1870 [2]), 1882 [3]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \equiv C - COOH \\ NO_2 \end{matrix}\right. = \text{ mit Wasser gekocht:}$$

ortho-Nitrophenylpropiolsäure

$$CO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \equiv CH \\ NO_2 \end{matrix}\right. \text{ giebt } C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \equiv C - Cu - Cu - C \equiv C \\ NO_2 \qquad\qquad\qquad NO_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_4,$$

o-Nitrophenylacetylen — Kupferverbindung

diese liefert, mit alkalischem Ferricyankalium oxydirt, o-Dinitrodiphenylacetylen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \equiv C - C \equiv C \\ NO_2 \qquad NO_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_4,$$

o-Dinitrodiphenylacetylen

---

[1]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1741. — [2]) Glaser, Ann. Chem. Pharm. 154, 159. — [3]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 51.

mit concentrirter Schwefelsäure entsteht daraus Diisatogen:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-C-C-CO\diagdown \\ \diagdown N-O\;\;O-N\diagup\end{matrix}C_6H_4.$$

Diisatogen

Diisatogen geht äußerst leicht mit Reductionsmitteln in Indigo über.

1883. Aufstellung der richtigen Constitutionsformel des Indigoblaus durch v. Baeyer[1]):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown \\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}\diagup CO\diagdown \\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}C_6H_4.$$

Indigo

Condensation des Indoxyls mit Aldehyden und Ketonen zu Indogeniden 1883[2]).

So entsteht aus Indoxyl und Isatin das Indirubin:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown \\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}CH_2 + \begin{matrix}CO \\ OH-C \\ N\end{matrix}C_6H_4$$

Indoxyl (Pseudoform) — Isatin

$$= C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown \\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}C = \begin{matrix}C \\ OH-C \\ N\end{matrix}C_6H_4$$

Indirubin

Indigo selbst wäre demnach das Indogenid von Indoxyl mit Isatin, beide in der „Pseudoform“ reagirend.

1882. Synthese des Indigos aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton von Baeyer und Drewsen[3]):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown NO_2\end{matrix} + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH.OH.CH_2.CO.CH_3 \\ \diagdown NO_2\end{matrix}$$

ortho-Nitrophenylmilchsäuremethylketon

daraus mit Alkalien:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH.OH.CH_2.CO.CH_3 \\ \diagdown NO_2\end{matrix} = 2\,H_2O + 2\,CH_3COOH$$

Essigsäure

$$+ C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown \\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}\diagup CO\diagdown \\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}C_6H_4.$$

Indigo

---

[1]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2204. — [2]) Derselbe, ibid. 16, 2196. — [3]) v. Baeyer und Drewsen, ibid. 15, 2856; 16, 2205.

1882. **Indigo-Synthese aus ω-Bromorthonitroacetophenon durch Reduction**[1]).

1890. **Darstellung von Indigo aus Bromacetanilid**, $C_6H_5NH.CO.CH_2Br$, **durch Schmelzen desselben mit Kali. Flimm**[2]).

1890. **Synthesen von Heumann**[3]), **von Lederer**[4]) **und von Biedermann und Lepetit**[5]).

Anilidoessigsäure (Phenylglycocoll) wird mit Aetzkali verschmolzen, intermediäre Bildung von Pseudoindoxyl:

$$C_6H_4\begin{cases}-H & COOH\\ -NH- & CH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}-CO\\ -NH\end{cases}\!\!>CH_2 + H_2O,$$

welches leicht in Indigo übergeht.

Kurz darauf die verbesserte Synthese von Heumann[6]): Phenylglycinorthocarbonsäure wird mit Alkalien erhitzt, der Ringschluß findet hier leichter statt:

$$C_6H_4\begin{cases}-COOH\\ -NH-CH_2-COOH\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}-CO\\ -NH\end{cases}\!\!>CH-COOH$$

Phenylglycinorthocarbonsäure

$$= C_6H_4\begin{cases}-C.OH\\ \quad\ \ \|\\ \quad\ \ C-COOH\\ -NH-\end{cases}$$

Indoxylsäure.

Es entsteht Indoxylsäure, die in alkalischer Lösung Indigo bildet.

1894. Vorländer[7]) schmilzt Dianilidobernsteinsäure:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.NH.CH-COOH\\ \qquad\qquad\quad\ |\\ C_6H_5.NH.CH-COOH\end{array}$$

Dianilidobernsteinsäure

mit Kali und erhält (wenig) Indigo, ebenso wie Fränkel und Spirio[8]) 1895, welche Aethylendianthranilsäure auf diese Weise behandeln:

$$C_6H_4\begin{cases}-COOH\\ -NH.CH_2.CH_2.NH-\end{cases}C_6H_4\quad (COOH-C_6H_4)$$

Aethylendianthranilsäure

---

[1]) Gevekoht, Ann. Chem. 221, 330; D. R.-P. Nr. 23785; v. Baeyer und Blöm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 963. — [2]) Flimm, ibid. 23, 57. — [3]) Heumann, ibid. 23, 3043. — [4]) Lederer, Journ. f. prakt. Chemie 42, 383, 565; 43, 303. — [5]) Biedermann und Lepetit, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 3289. — [6]) Heumann, l. c., S. 3431. — [7]) Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1604. — [8]) Fränkel und Spirio, ibid. 28, 1685.

Engler und Dorant[1]) fanden 1895 eine interessante Bildung von **Indigo**, als sie gelöstes oder trockenes **Benzyliden-orthonitroacetophenon** dem Sonnenlichte aussetzten:

$$2\ C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ CO-CH=CH.C_6H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH\\ CO\end{cases}C=C\begin{cases}NH\\ CO\end{cases}C_6H_4 + 2\ C_6H_5COOH.$$

o-Nitrobenzylidenacetophenon — Indigo

1896 und 1897 Synthesen von **Reissert**[2]).

1. Einwirkung von Natronlauge auf **ortho-Nitrobenzylmalonsäureester**:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH.(COOC_2H_5)_2\\ NO_2\end{cases} + 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH\\ N-OH\end{cases}C-COOH + H_2O + CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

n-Oxyindolcarbonsäure

n-Oxyindolcarbonsäure liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure **Indigo**.

2. Bildung von **ortho-Nitrophenylbrenztraubensäure** durch Condensation von **Oxalsäureester** mit **ortho-Nitrotoluol**:

$$C_6H_4\begin{cases}-CH_3\\ -NO_2\end{cases} + \begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} = C_6H_4\begin{cases}-CH_2-CO.COOC_2H_5\\ -NO_2\end{cases} + C_2H_5OH$$

ortho-Nitrophenylbrenztraubensäureester

und Reduction der Säure zu **n-Oxyindolcarbonsäure**:

$$C_6H_4\begin{cases}-CH_2-CO.COOH\\ -NO_2\end{cases} + 2H_2 = C_6H_4\begin{cases}-CH_2-CO-COOH\\ -NH.OH\end{cases} + H_2O$$

Hydroxylaminophenylbrenztraubensäure

$$= C_6H_4\begin{cases}CH\\ N-OH\end{cases}C-COOH + H_2O.$$

n-Oxyindolcarbonsäure

[1]) **Engler** u. **Dorant**, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2497. — [2]) **Reissert**, ibid. **29**, 646; **30**, 1045.

1898. Synthesen des Indoxylsäureesters von Blank[1]), von Vorländer und v. Schilling und von Engler und Faber[2]). Blank erhitzt Anilidomalonsäureester auf 260 bis 265°:

$$C_6H_4(H)\cdot NH\cdot CH(COOC_2H_5)-COOC_2H_5 = C_2H_5OH + C_6H_4\begin{matrix}C-OH \\ NH\end{matrix}\!\!>C-COOC_2H_5.$$

Anilidomalonsäureester — Indoxylsäureester

Vorländer und v. Schilling, sowie Engler und Faber kochen Phenylglycinorthocarbonsäureester mit Natriumalkoholat:

$$C_6H_4(COOC_2H_5)\cdot NH\cdot CH_2-COOC_2H_5 = C_2H_5OH + C_6H_4\begin{matrix}C-OH \\ NH\end{matrix}\!\!>C-COOC_2H_5.$$

Phenylglycinorthocarbonsäureester — Indoxylsäureester

Weitere Bestandtheile der Indigopflanze.

I. Indigweiß.

Indigoblau geht leicht durch alkalische Reductionsmittel in Indigweiß über:

$$C_6H_4\begin{matrix}C(OH) \\ N\end{matrix}\!\!>CH-CH<\!\!\begin{matrix}C(OH) \\ N\end{matrix}C_6H_4$$

Indigweiß

worauf ja die Herstellung der Indigoküpe beruht. Die frühere Annahme, Indigweiß käme in der Pflanze fertig gebildet vor, hat man fallen lassen (vergl. S. 253, Indican), besonders auch deshalb, weil Indigweiß nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, die Pflanzensäfte aber sauer reagiren (Schunck).

II. Indirubin (Indigroth).

Das Indirubin, worunter wahrscheinlich die von verschiedenen Forschern beschriebenen „Indigoroth" zu verstehen sind, wurde von Schunck[3]) in einer Lösung von Indican bei der Säurespaltung desselben aufgefunden.

---

[1]) Blank, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1812. — [2]) Vorländer und v. Schilling, Ann. Chem. 301, 349. Engler und Faber, Condensationsversuche mit Anthranilsäureester, Dissert., München 1899. — [3]) Schunck, Phil. Mag. [4] 10, 73; 14, 288; 15, 29; 17, 283.

Später beschrieb v. Baeyer[1]) ein durch Reduction von Isatinchlorid gewonnenes Product unter dem Namen Indipurpurin, während die durch Condensation von Indoxyl mit Isatin bei Gegenwart von Sodalösung dargestellte Verbindung (s. oben) von ihm als Indirubin bezeichnet wurde.

Nach Schunck und Marchlewski[2]) sind nun die beiden von v. Baeyer entdeckten Körper identisch mit dem natürlichen Indirubin. v. Baeyer stellte seiner Zeit für diese Körper die Formeln:

$$\underset{\text{I.}}{C_6H_4\left\langle{}^{CO}_{NH}\right\rangle C{=}C\left\langle{}^{CO}_{C_6H_4}\right\rangle NH} \quad \text{und} \quad \underset{\text{II.}}{C_6H_4\left\langle{}^{CO}_{NH}\right\rangle C{=}C\left\langle{}^{C-OH}_{C_6H_4}\right\rangle N}$$

auf. Nach der Ansicht von Schunck und Marchlewski dürfte Formel I vorzuziehen sein, da sich Indirubin nicht in Alkalien löst und nicht acetylirt werden kann.

Indigleim und Indigbraun, sowie die große Anzahl der von Schunck[3]) früher beschriebenen Bestandtheile des rohen Indigos sind jedenfalls keine einheitlichen Substanzen.

---

[1]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 459. — [2]) Schunck und Marchlewski, ibid. 28, 539. — [3]) Schunck, l. c.

Farbstoffe von unbekannter Constitution.

Orlean.

Der unter dem Namen Orlean (Roucou, Anotto, Orenetto, Attalo, Terra orellana) bekannte Farbstoff wird aus der rothen, wachsartigen Substanz erhalten, welche die Samen von Bixa orellana umgiebt. Bixa orellana, der Rukubaum, gehört zur Familie der Bixaceen, ist in Centralamerika, in Guyana, auf den Antillen, Cayenne u. s. w. heimisch und wird dort, wie auch in Ostindien, cultivirt.

Die Früchte sind zweilappige, mit weichen Borsten besetzte Kapseln; die erbsenförmigen, röthlichbraunen Samenkörner sind von einer zarten Haut umgeben, auf dieser befindet sich die rothe, teigartige, den Farbstoff enthaltende Schicht.

Man gewinnt den Orlean, indem man die Früchte entschält, das Mark und den Samen mit Wasser anrührt, zehn Tage stehen läßt und dann durch Preßbeutel und Siebe treibt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird von dem breiigen rothen Bodensatze abgehoben, dieser wird in einem Kupferkessel erwärmt, bis die rückständige Masse nur noch einen steifen Teig darstellt, der dann in Schilf oder Pisangblätter eingeschlagen und in Kisten, Fässer oder Körbe verpackt, versandt wird, oder den man vollends austrocknet und in Kuchen formt.

Es befinden sich namentlich zwei Sorten Orlean im Handel: ostindischer, der in Bengalen erzeugt wird, gewöhnlich trocken ist und als der bessere gilt, aber seltener ist, und südamerikanischer, zuweilen unter dem Namen spanischer Orlean angeboten, der aus Südamerika, namentlich aus der französischen Colonie Cayenne, über Bordeaux, Havre, Marseille, Lissabon nach Europa eingeführt wird. Er stellt je nach der einen oder anderen Darstellungsweise eine weiche oder eine feste, zu Pulver zerreibliche Masse dar. Die Farbe des Orlean ist rothbraun, ziemlich lebhaft; der Geruch des frischen ist dem des Saftes der gelben Rüben ähnlich, während der Orlean des Handels oft unangenehm ammoniakalisch riecht, was von der Befeuchtung mit Urin herrühren soll, die man vornimmt, um dem Orlean das durch Verdunstung verminderte Gewicht und die lebhaftere Farbe wiederzugeben. Guter Orlean soll nach Girardin nicht mehr als 10 Proc. Asche enthalten, er ist aber häufig stark mit unverbrennlichen Substanzen verfälscht.

Der Orlean des Handels enthält oft nicht mehr als 6 Proc. Farbstoff.

In neuerer Zeit kommt eine Orleansorte aus Cayenne in Blechbüchsen von 7 bis 11 kg Inhalt auf den Markt. Sie bildet einen festen Teig mit 67 bis 70 Proc. Wassergehalt und hinterläßt nur 5 Proc. Asche. Ihr Farbvermögen soll das Doppelte desjenigen guten Orleans sein.

Girardin in Rouen berichtet von einem Verfahren du Montel's, das ein reineres und weit reichhaltigeres Product liefern soll; es findet sich im Handel in Tafeln unter dem Namen „Bixin" vor. Wie es dargestellt wird, ist nicht genau bekannt. Es soll fünf- bis sechsmal so viel werth sein wie gewöhnlicher Orlean.

Bixin, $C_{28}H_{34}O_5$.

Die erste Untersuchung des Orlean ist von Chevreul[1]) ausgeführt worden, später haben sich John[2]) und Boussingault[3]) damit beschäftigt. Nach Chevreul befinden sich im Orlean zwei Pigmente, ein gelbes, in Wasser lösliches und ein rothes, schwer lösliches; in letzterem befindet sich der specifische Farbstoff.

Preißer[4]) will aus einem Sodaauszuge des Orlean einen Bleilack gefällt haben, der, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, weiße, nadelförmige Krystalle lieferte; dieser krystallisirten Substanz gab er den Namen Bixin, während aus dieser Leukoverbindung erst durch Einwirkung von Ammoniak und Luft der Farbstoff, das „Bixëin", entstehen soll.

Kerndt[5]) hat zuerst den wirklichen Farbstoff rein darzustellen versucht; wird nach seiner Vorschrift der mit Wasser behandelte Rückstand getrocknet, mit Weingeist ausgekocht, der gelöste Theil abfiltrirt und verdunstet und der Rückstand mit Aether aufgenommen, so bleibt nach dem Verdampfen des Aethers der rohe Farbstoff (der durch Behandeln mit wenig Weingeist und starkes Abkühlen der Lösung noch fremde Stoffe absetzt) zurück, während die filtrirte Lösung, mit Essigsäure versetzt, den reineren Farbstoff fallen läßt. Kerndt hat den von ihm erhaltenen amorphen, rothen Körper Bixin genannt und analysirt. Er gab ihm die Formel $C_{16}H_{13}O_2$.

Piccard[6]) zeigte aber, daß dieses von Kerndt untersuchte Product weit davon entfernt war, rein zu sein, sondern daß ihm noch beträchtliche Mengen von Harzen und Fetten anhafteten, weswegen es auch in kochendem Wasser schmolz; er entfernte diese Verunreinigungen durch Behandeln der alkoholischen Farbstofflösung mit Natronlauge[7]).

Bolley und Mylius[8]) setzten die Untersuchung Piccard's fort und modificirten die von ihm vorgeschlagene Reindarstellung des Bixins zu folgen-

[1]) Chevreul, Leçons de chimie appliquée à la teinture. — [2]) John, Chem. Schriften II, 37. — [3]) Boussingault, Ann. chim. phys. [II] 28, 440. — [4]) Preißer, Ann. Chem. Pharm. 52, 382. — [5]) Kerndt, Jahresber. 1849, S. 475. — [6]) Piccard, Dingl. Polyt. Journ. 162, 139; Schweiz. Polyt. Zeitschr. 1861, S. 94 (Notiz). — [7]) Diese vorläufigen und noch nicht abgeschlossenen Arbeiten Piccard's sind ohne dessen Wissen von Bolley veröffentlicht worden (Privatmittheilung). — [8]) Bolley und Mylius, Journ. f. prakt. Chemie 93, 359.

dem Verfahren: Behandeln des Cayenne-Orlean mit Wasser, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt abläuft, Trocknen des Rückstandes, Kochen mit starkem Weingeist, Filtriren, Abdampfen des Filtrats, Digeriren des festen Rückstandes mit Aether, wodurch er in eine darin leichter lösliche und eine ziemlich schwer lösliche Substanz zerfällt. Der nach mehrmaligem Auskochen mit Aether gebliebene Rückstand ist ein zinnoberrother Körper, bei 100° C. noch nicht schmelzend. Dieser wird in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Bleizuckerlösung versetzt; der entstehende Lack wird ausgewaschen und, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff behandelt; der Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und nun mit starkem Weingeist ausgekocht. Die Lösung wird mit Wasser versetzt, wodurch der Farbstoff ausfällt.

Aus den Analysen von Bolley und Mylius berechnete sich für das Bixin die Formel $C_{10}H_6O_4$. Stein[1]), der aus dem Orlean mit Petroläther und Aether Fett und Harze extrahirte, fand für das Bixin (amorph) die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4$, auch stellte er eine Chlorverbindung dar.

Indessen hat erst Etti[2]) den Farbstoff in krystallisirter Form erhalten.

Er digerirt 1,5 kg gereinigten Orlean mit 2,5 kg Weingeist von 80 Proc., dem 150 g calcinirte Soda zugefügt wurden, im Wasserbade bei 80°. Die Masse verwandelt sich unter Kohlensäureentwickelung in einen braunen Brei, der Farbstoff selbst geht in Lösung. Man filtrirt noch warm und extrahirt den zwischen erwärmten Platten abgepreßten Rückstand mit 1,5 kg 60 procentigem Weingeist in der Wärme.

Die vereinigten Flüssigkeiten werden mit der Hälfte ihres Volumens Wasser und mit concentrirter Sodalösung versetzt, wodurch das krystallinische Natriumsalz ausfällt; nach mehrtägigem Stehen wird es abgepreßt; die Mutterlauge enthält das amorphe Bixin.

Zur Reinigung wird das Natriumbixin in 60 procentigem Alkohol bei 70 bis 80° gelöst und rasch filtrirt; das Filtrat wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit concentrirter Sodalösung gefällt. Aus dem abgepreßten, mit Alkohol angeriebenen Salz wird durch concentrirte Salzsäure Bixin ausgeschieden.

Das so erhaltene Bixin ist nach dem Trocknen dunkelroth mit einem Stich ins Violette und zeigt Metallglanz, es bildet mikroskopische, länglich viereckige Blättchen und schmilzt bei 175 bis 176°. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, leichter löslich in Chloroform und in kochendem Alkohol.

Die bei 120° getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{34}O_5$.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird Bixin kornblumenblau gelöst, Wasser fällt einen schmutzig dunkelgrünen Niederschlag; die geringsten Mengen des Farbstoffes lassen sich durch diese Reaction erkennen[3]).

---

[1]) Stein, Journ. f. prakt. Chem. 102, 175. — [2]) Etti, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 446; 11, 864. — [3]) v. Kostanecki und Maron (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 728) weisen darauf hin, daß das Dipiperonalaceton von Haber (ibid.

Ein anderer Weg zur Darstellung krystallisirten Bixins ist neuerdings von Zwick[1]) eingeschlagen worden.

Gereinigter und gut getrockneter Orlean wird im Extractionsapparate 24 Stunden mit kochendem Chloroform ausgezogen. Das nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Extract wird nach dem Trocknen auf dem Wasserbade mit niedrig siedendem Ligroïn vier bis fünf Stunden im Soxhlet behandelt.

Der in Ligroïn unlösliche krystallinische Rückstand wird nunmehr so lange mit Chloroform extrahirt, bis das Lösungsmittel farblos abläuft, die Krystalle werden zuletzt gelöst. Nach dem Erkalten werden diese abfiltrirt, an der Luft und dann auf dem Wasserbade gut getrocknet, mit Ligroïn gewaschen, wieder getrocknet und nochmals aus Chloroform umkrystallisirt. Die Krystalle werden schließlich mit wenig Chloroform gewaschen, sie besitzen das von Etti beschriebene Aussehen und geben bei der Analyse die gleichen Zahlen.

Bixin reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte; concentrirte Salpetersäure sowohl wie $KMnO_4$ wirken heftig darauf ein, hauptsächlich unter Bildung von Oxalsäure.

Durch Natriumamalgam wird eine alkalische Bixinlösung nach mehrtägigem Stehen entfärbt; Schwefelsäure fällt eine weiche, harzartige, nach Citronen riechende Masse, mit Aether konnte ihr ein farbloser, lackartiger Körper entzogen werden, der die Zusammensetzung $C_{28}H_{40}O_7$ besaß und amorphe Na-, Ca- und Ba-Salze lieferte.

Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht ein in Alkohol-, Aether und Eisessig lösliches Harz $C_{28}H_{40}O_4$. Bei der Destillation mit Zinkstaub wurde ein Theer und ein mit Wasserdampf flüchtiges Destillat erhalten, aus letzterem konnten isolirt werden: Metaxylol und Metaäthyltoluol, aus dem Theer dagegen ein Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{14}$, vom Siedepunkt 270 bis 280° (Etti).

Mononatriumbixin, $C_{28}H_{33}O_5Na + 2H_2O$. 10 g Bixin werden in 300 ccm Alkohol von 12 Proc. unter Zusatz von 1,2 g Na_2CO_3 bei 60 bis 70° gelöst, beim Erkalten scheidet sich das Salz in dunkelrothen, metallisch glänzenden Kryställchen ab. Leicht löslich in wässerigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether. Das Krystallwasser läßt sich nicht ohne Zersetzung austreiben.

Dinatriumbixin, $C_{28}H_{32}O_5Na_2 + 2H_2O$. 20 g Bixin, 10 g Na_2CO_3 werden in 600 ccm Weingeist von 12 Proc. gekocht. Das zuerst harzig ausgeschiedene Salz bildet nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine dunkelrothe zerreibliche Masse. Auf dieselbe Weise wurden auch zwei Kaliumsalze dargestellt.

Monokaliumsalz, $C_{28}H_{33}O_5K + 2H_2O$.

24, 617) ein ganz ähnliches Verhalten zeigt:

$$CO\begin{cases} CH{=}CH{-}C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \\ CH{=}CH{-}C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2. \end{cases}$$

[1]) Zwick, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1972.

Dikaliumsalz, $C_{28}H_{32}O_5K_2 + 2H_2O$.

Mit Ammoniak bildet das Bixin ebenfalls krystallisirende Verbindungen, dagegen sind diejenigen mit Calcium und Baryum amorph (Etti).

Amorphes Bixin (Etti). Aus der bei der Darstellung des Bixins vom Na-Salz abfiltrirten Mutterlauge wird mit Salzsäure das amorphe Bixin gefällt, dem Aether noch ein schwarzrothes Harz entzieht.

Der ätherunlösliche Theil verkohlt über 200°, ohne zu schmelzen, verhält sich aber sonst dem krystallisirten Bixin sehr ähnlich, nur werden die Alkalisalze durch Soda oder Pottasche aus Alkohol und Wasser nicht gefällt.

Amorphes Bixin wird ebenfalls erhalten, wenn die Salze der krystallisirenden Verbindung längere Zeit mit Wasser gekocht und sodann mit Säure zersetzt werden, das auf solche Weise dargestellte Product ist identisch mit dem im Orlean vorhandenen. Es enthält mehr Sauerstoff wie das krystallisirte.

Der Orlean färbt Baumwolle, Wolle und Seide direct an und erzeugt orangerothe (morgenrothe) Färbungen. Er wird in der Baumwoll- und Seidenfärberei benutzt, früher fand er auch im Baumwolldruck Verwendung.

Zum Färben auf Baumwolle (wie auch auf Wolle und Seide) wird Orlean in Soda gelöst und das Zeug eine Viertelstunde von 60 auf 100° darin erwärmt. Besser jedoch beizt man die Stücke zuerst mit Zinnsalz und neutralisirt vor dem Färben das alkalische Orleanbad mit verdünnter Schwefelsäure. Man erhält so ein hübsches Orange.

Die Orleanfarben sind schön und lebhaft und widerstehen gut Säuren, Seifen, auch Chlor. Dagegen sind sie sehr lichtunecht.

Auch zum Färben von Butter, Käse u. s. w. findet Orlean Verwendung.

Safflor.

Der Safflor (Carthame, safran bâtard, saf-flower, bastard saffron) besteht aus den getrockneten Blumenblättchen der Färberdistel (carthamus tinctorius L.), einer zur Familie der Synantheren (Cynarocephaleen) gehörenden, in Vorderasien angeblich einheimischen Pflanze, die in verschiedenen Gegenden Europas, in Spanien, Italien (Romagna), Ungarn bei Debreczin, Rußland (Astrachan, Kaukasusländer), ferner in Persien, Südamerika, Mexico u. s. w., sowie in anderen Welttheilen angebaut wurde. Es werden zwei Varietäten unterschieden, die eine mit größeren Blättern, die andere, namentlich in Aegypten gebaute, mit kleineren Blättern.

Die (einjährige) Pflanze erreicht eine Höhe von 1 bis 1,5 Meter, sie hat einen einfachen, aufrechtstehenden, harten Stamm, der sich oben in mehrere Aeste theilt, an welchen steife, gezahnte, eiförmige Blätter sitzen. Die Blume entwickelt sich im Juli oder August am äußersten Ende der Stengel, sie hat im Allgemeinen Aehnlichkeit mit den Blüthen der Disteln.

Zur Reifezeit werden die gelben, röhrenförmigen, auf einem fleischigen, gewölbten, mit Spreublättern besetzten Blumenboden dicht stehenden Blüthen ausgerupft und entweder sogleich im Schatten getrocknet oder zuerst mit Wasser geknetet und in kleine platte Ballen geformt, oder endlich, wie es in Aegypten

geschieht, in Salzwasser eingeweicht, geknetet, abgepreßt und endlich getrocknet und verpackt. Bei dem letzteren Verfahren verliert der Safflor einen gelben, werthlosen Farbstoff und es vermindert sich sein Gewicht beträchtlich.

Es werden gewöhnlich zwei Ernten gemacht, das Ergebniß der ersten wird höher geschätzt. Der Abstammung nach unterschied man im Handel folgende Sorten:

1. Persischer Safflor, von dunkelrother Farbe, wird als der beste angesehen.

2. Aegyptischer oder alexandrinischer (auch levantinischer und türkischer genannt) steht in seinen besseren Qualitäten dem persischen nicht nach, ist feuriger roth als die europäischen Sorten, fühlt sich etwas feucht an, was wahrscheinlich von der Darstellungsart herrührt, kommt in kleine Ballen geformt vor. Er wurde hauptsächlich in der Gegend von Kairo angebaut und kam von Alexandrien über Livorno, Triest, Venedig und Marseille, in blaue Leinwand eingeschlagen und in aus Rohr geflochtenen Kasten verpackt, in den Handel. Das Ganze war in grobes Packtuch eingehüllt und mit einem Baumrindenstrick umwunden. Solche Ballen wogen 300 bis 350 kg. Es waren ferner noch folgende Marken bekannt:

3. Ostindischer oder bengalischer, den beiden vorigen etwas nachstehend.

4. Südamerikanischer, aus Venezuela, auch aus Mexico, kommt nicht in großen Massen vor, wird dem ägyptischen fast gleichgesetzt.

5. Spanischer (Andalusien, Valencia, Granada), eine ebenfalls sehr gute, aber nicht immer gut gereinigte, im europäischen Handel nicht viel vorkommende, weil meist im Lande selbst verbrauchte Sorte.

6. Ungarischer (beste Sorte von Debreczin), sehr geschätzt, besonders der sogenannte veredelte, d. h. gewaschene.

7. Italienischer, selten im Handel, etwas minder gut als ostindischer.

8. Russischer, aus dem Süden des europäischen Rußlands, wenig ausgeführt.

9. Deutscher (hauptsächlich aus Thüringen, weniger Pfalz), eine etwas farbstoffärmere, nicht immer gut gereinigte, etwas trocken anzufühlende Sorte.

Die Güte des Safflors wird an folgenden Eigenschaften erkannt: er soll frei sein von Kelch- und Spreublättchen und anderen fremden Theilen, sich mild, etwas feucht anfühlen, geballt und feinfaserig sein, starken Geruch und dunkel feuerrothe Farbe haben.

Farbstoffe des Safflors.

Ueber die Farbstoffe des Safflors sind verhältnißmäßig wenig Untersuchungen ausgeführt worden, auch wurde noch keiner derselben in krystallisirtem Zustande erhalten.

Der Safflor enthält einen gelben Farbstoff, das Safflorgelb, und einen rothen, das Carthamin, ersterer ist in Wasser leicht, letzterer schwer löslich.

Salvetat[1]) hat Angaben über das Verhältniß der Safflorbestandtheile zu einander gemacht.

In 100 Thln. sind enthalten:

	nach Salvetat							
Wasser bei 20° C. entweichend	6,0	6,0	11,5	4,5	4,8	6,0	8,0	11,4
Pflanzeneiweiß	3,0	3,0	4,0	8,0	1,7	4,0	4,0	1,5
In kaltem Wasser löslicher gelber Farbstoff und Salze	27,0	26,0	30,0	30,0	26,1	26,0	20,0	24,0
Gelber, in alkalischem Wasser, nicht in gewöhnlichem löslicher Farbstoff	3,0	5,0	4,0	6,0	2,1	4,2	6,1	4,4
Carthamin (rothes Pigment)	0,5	0,4	0,4	0,4	0,6	0,3	0,4	0,3
Extractivstoff	5,0	5,4	4,4	6,0	4,1	3,6	4,0	6,5
Wachsähnliche Substanz	1,0	0,8	0,8	1,2	1,5	0,7	0,6	0,6
Holzfaser	50,4	50,0	41,7	38,4	56,0	49,4	46,7	50,4
Kieselsäure	2,0	1,6	1,5	3,5	1,0	4,0	8,4	1,2
Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd	0,7	0,6	0,9	1,9	0,5	1,5	1,7	0,4

Der gelbe Farbstoff ist also in weit größerer Menge im Safflor vorhanden, wie der rothe, dennoch kommt für die Färberei nur das Carthamin in Betracht, die gelbe Substanz hat für die Praxis kein Interesse.

I. Carthamin.

Preißer[2]) giebt an, aus Safflor, der zur Entfernung des gelben Farbstoffes mit Wasser gewaschen worden war, mittelst Sodalösung die rothe Verbindung ausgezogen zu haben; durch Ausfällen mit Bleioxydhydrat und Zerlegen des Bleilacks mit Schwefelwasserstoff sei es ihm gelungen, das reine Carthamin in Form weißer Nadeln zu erhalten. Erst durch Einwirkung von Alkalien und Luft ging dieses in den eigentlichen Farbstoff, in das „Carthameïn", über.

Die erste genaue Untersuchung der Safflorbestandtheile ist von Schlieper[3]) im Liebig'schen Laboratorium 1846 ausgeführt worden. Er stellte die Arbeit von Preißer ins richtige Licht: „... ich muß aber leider gestehen, daß ich die Resultate dieses Chemikers (Preißer) nicht nur nicht bestätigen kann, sondern auch an seiner ganzen Untersuchung nicht ein wahres Wort gefunden habe." (Man vergleiche die unrichtigen Angaben Preißer's über das Bixin.)

Zur Darstellung des Carthamins schlug Schlieper folgendes Verfahren ein.

Safflor wird zunächst durch längeres Waschen mit Wasser so weit wie möglich vom gelben Farbstoff befreit, dann mit kalter verdünnter Sodalösung

---

[1]) Salvetat, Ann. chim. phys. [3] 25, 337. — [2]) Preißer, Journ. f. prakt. Chem. (I) 32, 142. — [3]) Schlieper, Ann. Chem. Pharm. 58, 357.

behandelt und ausgepreßt. Die alkalische Flüssigkeit enthält jetzt alles Carthamin, daneben aber auch eine große Menge fremder Bestandtheile der Pflanze, so daß beim Ansäuern ein sehr unreines Product ausfallen würde. Man bringt deswegen in die klare Sodalösung Streifen von Baumwolle, auf Zusatz von Essigsäure oder Citronensäure schlägt sich das nun in Freiheit gesetzte Carthamin sofort auf dem Stoffe nieder, der dadurch dunkelroth gefärbt wird.

Nachdem das Zeug mit verdünnter Säure gewaschen worden ist, behandelt man es mit einer Sodalösung, wodurch der ganze Farbstoff, nun frei von Verunreinigungen, wieder in Lösung geht. Säuren erzeugen jetzt einen flockigen, schön carmoisinrothen Niederschlag, man filtrirt ihn, so lange er noch Salze enthält, weil sonst, wenn dies (nach dem Waschen durch Decantiren) nicht mehr der Fall ist, die Substanz durch die Filterporen geht. Die getrockneten Filter werden mit Alkohol extrahirt, der Alkohol wird zum größeren Theil abdestillirt, der Rest im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet.

Das auf solche Weise dargestellte Carthamin (Carthaminsäure) bildet dunkelrothe, grünschillernde Krusten oder ein körniges, schwarzgrünes Pulver. Es hat nach Schlieper die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_7$.

Das Carthamin ist in Wasser schwer löslich und färbt es nur schwach roth, dagegen ist es leicht in Alkohol löslich, aber nur schwer in Aether. Durch Kochen in alkoholischer Lösung wird es verändert, es entsteht eine gelbe Verbindung, welche die Formel $C_{14}H_{14}O_9$ haben soll.

Kaustische, kohlensaure Alkalien, sowie Ammoniak lösen Carthamin mit tief gelbrother Farbe, diese Lösungen zersetzen sich aber beim Stehen, rascher beim Erhitzen, indem sie hellgelb werden. Der Farbstoff hat nur sehr wenig ausgeprägten sauren Charakter, selbst mit einem großen Ueberschuß desselben läßt sich Barytwasser nicht neutralisiren. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizucker einen dunkel rothbraunen, mit Eisenchlorid einen braunrothen, mit Zinnchlorür einen gelbbraunen und mit Quecksilberchlorid einen rothen Niederschlag. Kupfersulfat erzeugt eine fast schwarze Fällung, sie scheint aus einem Gemenge von Kupferoxydul und einem durch Oxydation entstandenen gelben Farbstoffe zu bestehen.

Als Malin[1]) Carthamin mit Kali im Verhältniß von 1 : 3 so lange erhitzte, bis eine starke Wasserstoffentwickelung eintrat und eine in Wasser gelöste Probe der Schmelze mit Säure keine Fällung mehr gab, konnte er als Reactionsproducte Oxalsäure und Paraoxybenzoësäure nachweisen.

II. Safflorgelb.

Zur Gewinnung des gelben, im Safflor enthaltenen Körpers[2]) werden die wässerigen Saffloranszüge mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat versetzt, wodurch Gummi, Eiweißsubstanzen u. dergl. als weiße flockige Bleiverbindungen sich ausscheiden. Im Filtrate fällt man den Bleilack des Safflorgelbs durch Neutralisiren mit Ammoniak aus und zerlegt denselben durch verdünnte Schwefelsäure. Aus dem Filtrate vom Bleisulfat entfernt man die

[1]) Malin, Ann. Chem. Pharm. 136, 117. — [2]) Schlieper, l. c.

überschüssige Säure durch Zufügen von Barymacetat und dampft nun unter möglichstem Abschluß von Luft in einer Retorte bis zur Syrupconsistenz ein. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahirt, der Alkohol im Vacuum verdunstet; dem Extracte kann durch Wasser das reine Safflorgelb entzogen werden.

Diese Substanz ist sehr leicht veränderlich; bleiben die wässerigen Lösungen an der Luft stehen, so scheidet sich bald eine in Wasser unlösliche, braune Materie ab. Frisch bereitet, reagiren diese Lösungen sauer, haben einen bitteren, salzigen Geschmack und eigenthümlichen Geruch.

Der gelbe Bleilack wurde analysirt und daraus für den Farbstoff die Formel $C_{24}H_{30}O_{15}$ (?) abgeleitet.

Technische Präparate aus Safflor.

Es kamen früher gewisse Safflorpräparate (Safflorcarmine) in den Handel, die theils in der Färberei, theils für sehr feine Schminken und Malerfarben Verwendung fanden, zu letzteren Zwecken werden sie auch heute noch gebraucht.

Das sogenannte vegetabilische Roth (Rouge végétal), welches auch unter dem Namen spanisches, portugiesisches Roth, oder, je nach der Unterlage, auf die es gestrichen war, als Tassenroth, Tellerroth (Rouge en tasses, en assiettes) oder rouge en feuilles, wenn es auf Kartenblätter gestrichen, oder rouge en écailles, wenn es Schuppengestalt besaß, im Handel vorkam, und welches, mit Talkpulver gemengt, unter dem Namen Fard de la Chine als Schminke dient, ist nichts Anderes als ein unvollkommen gereinigtes, eingetrocknetes Carthamin. Diese Präparate werden sämmtlich in ganz ähnlicher Weise bereitet, wie oben für das Carthamin angegeben ist. Das Nämliche gilt für den

Safflorcarmin, der als dickflüssige, kirschrothe Brühe vielfach, namentlich von Seidefärbern, für ein blasses Kirschroth gebraucht wurde.

Nach älteren Vorschriften zerfiel die Darstellung des Safflorcarmins in folgende Operationen:

1. Auswaschen des gelben Farbstoffes. Der Safflor, wenn in Ballen vorkommend, etwas zerrupft, wird in eine Kufe, die doppelten Boden hat, gebracht und mit einem durchlöcherten Deckel, auf den einige Steine gelegt werden, bedeckt. Den Zwischenraum zwischen dem eigentlichen und dem Siebboden bringt man mit einer Röhre in Verbindung, die Wasser aus einer die der Kufe übersteigenden Höhe zuführt, füllt die Kufe bis zum Rand mit Wasser und verdrängt dieses, sobald es gelb geworden, durch neues, das man nachfließen läßt, zu welchem Behufe am oberen Kufenrande ein Ablaufrohr angebracht ist. So lange die Flüssigkeit noch gelb abläuft, wird das Nachfüllen von Wasser wiederholt.

2. Das Ausziehen des rothen Farbstoffes geschieht, nachdem man den noch feuchten Safflor in eine andere, flachere Kufe gebracht hat, durch Uebergießen mit so viel einer verdünnten Sodalösung, daß das Ganze einen dünnen Brei giebt. An krystallisirter Soda sind etwa 2 Proc. vom Safflor-

gewicht anzuwenden. Die teigartige Masse wird gut durchgearbeitet, die Flüssigkeit wird dadurch roth, der Safflor mehr gelb. Ist dies eingetreten, so wirft man den dünnen Teig in einen Holzkasten mit Lattenboden, der ganz mit grober Leinwand ausgeschlagen und über einer Holzkufe aufgestellt oder aufgehängt ist, und arbeitet unter Zufluß von Wasser um, bis die rothe Lösung ganz in die untere Kufe abgelaufen.

3. Niederschlagen des Farbstoffes auf Baumwolle. Man bringt auf je 100 Pfund Safflor 60 bis 80 Pfund grobes, vorher gut ausgekochtes Baumwollgarn in die Kufe mit der alkalischen rothen Lösung, indem man die Strähne dicht an einander hängt und wie beim Färben umwendet. Nach einiger Zeit nimmt man die Strähne heraus, wringt sie leicht über dem Bade aus und versetzt letzteres, nachdem man es durch einen Dampfstrom auf etwa 20° erwärmt hat, mit so viel Essigsäure, bis es ganz schwach sauer geworden, hängt die Strähne wieder ein und läßt sie unter öfterem Umziehen sechs bis acht Stunden darin. Man nimmt nach Verlauf dieser Zeit die rothen Garne heraus und zieht sie durch ein ganz schwaches Bad von Essigsäure und Wasser.

4. Abziehen des Farbstoffes von der Baumwolle. Man bringt die Strähne in ein schwach alkalisches Bad, das auf 100 Pfund Safflor etwa 5 bis 8 Proc. Sodakrystalle enthält, spült darin um und läßt im Ganzen eine halbe Stunde einwirken. Die Lösung nimmt den Farbstoff auf, aber das Garn hält ebenfalls noch etwas zurück, deshalb bringt man es in eine zweite, weit schwächere Sodalösung von 2 Proc. krystallisirter Soda auf 100 Safflor, wringt aus und spült zuletzt im lauen Wasser.

5. Zweites Niederschlagen des Farbstoffes. Man vereinigt die beiden alkalischen Flüssigkeiten und versetzt sie bis zu schwach saurer Reaction mit Essigsäure unter starkem Umrühren. Es scheidet sich der Farbstoff aus, setzt sich aber nur langsam zu Boden. Man hebt die obere, klare Flüssigkeit von der unteren, rothen Schicht ab, rührt unter Zusatz von frischem Wasser um, läßt aufs Neue absitzen, um wieder die klare Lösung zu entfernen, und wiederholt dies mehrere Male, bis die Salze ausgewaschen sind.

Die Baumwolle wird fortwährend zu neuen Operationen gebraucht.

Auf dem angegebenen Wege wird ein sehr reiner Carmin erhalten.

Für geringere Sorten wurde der Farbstoff aus der Sodalösung sofort mit Säuren ausgefällt.

Der Safflor fand vor der Entdeckung der künstlichen rothen Farbstoffe eine recht ausgedehnte Anwendung in der Baumwoll- und Seidenfärberei zur Erzeugung von Rosaroth bis Kirschroth.

Er färbt in schwach saurem Bade Baumwolle und Seide direct ohne Beizen an.

Benutzte man Safflor selbst, so wurde er zunächst, in Säcken eingebunden, durch schwach mit Essigsäure angesäuertes Wasser gründlich ausgewaschen zur Entfernung des gelben Farbstoffes, mit verdünnter Sodalösung wurde das Carthamin ausgezogen und das zu färbende Stück (besonders auch Baumwollgarn und Bänder) hineingehängt, das Alkali wurde durch einen geringen Ueberschuß

von Wein-, Essig- oder Citronensäure neutralisirt. Dann spülte man die Stoffe mit essigsäurehaltigem Wasser aus. Oder man gebrauchte die (oben beschriebenen) Carminpräparate, wobei dann das Auswaschen des Safflorgelbs wegfiel.

Die mit Safflor hergestellten lebhaften Färbungen sind sehr unecht, schon kleine Mengen Soda entfärben den Stoff vollständig, ebenso Chlor und schweflige Säure, auch Licht bleicht sie bald, indeß nicht so rasch wie z. B. Eosinfärbungen.

In der Färberei ist Safflor jetzt gänzlich durch die künstlichen Farbstoffe verdrängt, er wird jedoch noch für feine Schminken und Malerfarben benutzt.

Curcuma.

Die Curcuma, Gelbwurz, gelber Ingwer (terra merita, Souchet, Safran d'Inde, Turmerick) ist das Rhizom einer im tropischen Asien wildwachsenden, aber in China, Cochinchina und Ostindien auch sorgsam cultivirten Pflanze, der Curcuma tinctoria aus der Ordnung der Scitamineen (Zingiberaceen). Man unterscheidet der Form nach lange (Curcuma longa) und runde (Curcuma rotunda) Curcuma. Erstere ist 2,5 bis 9 cm lang, 1,5 cm dick, oft fingerförmig, äußerlich graugelb, runzlich, innen saffran- oder orangegelb, von ingwerartigem Geruch und gewürzhaft brennendem Geschmack, Eigenschaften, die auch der Curcuma rotunda zukommen, die knollig rundlich und bis walnußgroß ist.

Man unterscheidet 1. chinesische, die als die vorzüglichste gilt; 2. ostindische: Bengal, Malabar und Madras; 3. javanische. Gute Curcuma soll innen lebhaft orangegelb, nicht bräunlich, fest, schwer, frisch, harzartig, nicht locker, trocken und leicht sein, sie soll einen stark aromatischen Geruch und zusammenziehenden Geschmack haben und von Wurmstichen frei sein. Außer Holzfaser, Stärkemehl, Gummi, einem flüchtigen, scharf riechenden Oel, einem braunen Farbstoff und Salzen enthält die Curcumawurzel einen gelben Farbstoff, der den Namen Curcumin erhalten hat.

Im Jahre 1885 wurden in Hamburg eingeführt: 450 Tonnen Curcuma
" " 1896 " " " " 150 " "

Curcumin.

Vogel[1]) versuchte im Jahre 1842 das färbende Princip der Curcumawurzel, das Curcumin, zu isoliren, allerdings erhielt er es noch nicht rein, sondern mit Harz u. s. w. noch vermengt. Nach seiner Vorschrift wird die gepulverte Wurzel mit Wasser mehrere Male, so lange sich dasselbe noch färbt, ausgekocht, wodurch gummiartige und braune Extractivstoffe entfernt werden. Der Rückstand wird getrocknet und mit Weingeist von 0,8 specif. Gew. ausgekocht, der größere Theil des Weingeistes wird abdestillirt, der Rest zur

---

[1]) Vogel, Ann. Chem. Pharm. **44**, 297.

Trockne verdampft und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird verdampft, wobei unreines Curcumin zurückbleibt, das in Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Bleizucker gefällt wird. Der Niederschlag, in Wasser vertheilt, wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Schwefelblei, auf dem sich das Curcumin niederschlug, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen, der das reine Curcumin nach dem Verdunsten in nicht krystallinischen, gelben, geruchlosen Schuppen zurückläßt.

Vogel analysirte dieses Product, er erhielt im Mittel C = 69,5 Proc., H = 7,5 Proc.

Viel später erst wurde von Daube [1]) die Untersuchung des Curcumagelbs wieder aufgenommen. Er extrahirte die Wurzel mit Benzol, um das ätherische Oel, die Harze u. s. w. zu entfernen, löste den Rückstand in Alkohol, fällte mit Bleiacetat, zersetzte den Bleilack mit Schwefelwasserstoff und krystallisirte das Curcumin aus Alkohol um. So bekam er wohlausgebildete Krystalle, den Schmelzpunkt giebt er zu 165° an. Aus der Analyse des Farbstoffes selbst sowohl als des Bleisalzes berechnete er die Formel $C_{10}H_{10}O_3$.

Gleichzeitig veröffentlichte Iwanof-Gajewsky [2]) eine Abhandlung über Curcumin; er ließ den Farbstoff aus Aether oder Benzin krystallisiren, wodurch er ihn in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 172° erhielt. Die Analyse führte zu der einfachsten Formel $C_4H_4O_4$.

In demselben Jahre erschien ferner eine Untersuchung von Kachler [3]) über Curcumin. Die Wurzel wird nach seiner Vorschrift zunächst mit Wasser ausgekocht, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, um sie vom Curcumaöl zu befreien. Den Rückstand kocht er zur Entfernung eines Harzes noch mit Alkohol aus, trocknet, löst ihn in Ammoniak und fällt mit Chlorcalcium. Das Filtrat vom Kalkniederschlag, mit Salzsäure versetzt, ließ eine flockige Masse ausfallen, die im Vacuum zu einem chromgelben Pulver eintrocknete.

Am besten stellt man jetzt wohl das Curcumin nach Jackson [4]) dar, indem man der Wurzel mit Ligroïn das Oel, mit Aether darauf den Farbstoff entzieht; der orangerothe Aetherrückstand wird nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und Aether aus heißem Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Ciamician und Silber [5]) krystallisiren den Körper noch mehrmals abwechselnd aus Methylalkohol und Benzol um.

Das Curcumin bildet nach Ciamician und Silber leuchtend rothe Nadeln oder dicke, weniger gefärbte Prismen, die bei 183° schmelzen, nach Jackson gelbe Prismen mit blauem Reflex vom Schmelzpunkt 178°.

Jackson und Menke [6]) und Ciamician und Silber erhielten bei der Analyse fast übereinstimmende Zahlen, Erstere gaben dem Curcumin die Formel $C_{14}H_{14}O_4$, während letztere Forscher auf Grund von Methoxylbestimmungen zu der Formel $C_{21}H_{20}O_6 = C_{19}H_{14}O_4(O.CH_3)_2$ geführt wurden.

[1]) Daube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 609. — [2]) Iwanof-Gajewsky, ibid. 3, 625. — [3]) Kachler, ibid. 3, 713. — [4]) Jackson, ibid. 14, 485. — [5]) Ciamician und Silber, ibid. 30, 192. — [6]) Jackson und Menke, Amer. chem. Journ. 4, 77.

Das Curcumin ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr schwer löslich (1 : 2000) in Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Aether, Eisessig und kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol und Methylalkohol. Die Lösung in Aether fluorescirt grünlich, das Spectrum derselben ist von Daube[1]) untersucht worden. In Alkalien löst sich Curcumin mit lebhaft rothbrauner Farbe und wird durch Säuren wieder gelb ausgefällt (Reagenzpapier für Alkalien).

Borsäure erzeugt bekanntlich auf Curcumapapier eine nach dem Trocknen hervortretende orangerothe Färbung, sie verschwindet nicht durch Säurezusatz, durch Alkalien aber wird sie zuerst blau, dann schmutzig grau.

Es hat vor geraumer Zeit E. Schlumberger[2]) die Einwirkung von Borsäure auf Curcumin näher untersucht. Erhitzt man einen alkoholischen Curcuma-Extract mit Borsäure (63 g Extract mit 30 g Borsäure) im Rohre, so entsteht eine Borsäureverbindung in rothen Krystallen, in Alkalien löst sie sich mit purpurvioletter Farbe, doch geht dieselbe rasch in ein schmutziges Grau über. Diese Verbindung ist sehr unbeständig, beim Kochen mit Wasser schon erhält man aus ihr ein gelbes, borsäurefreies Pulver, das Pseudocurcumin. Wird dagegen die alkoholische Lösung der Borsäureverbindung mit einer starken Mineralsäure gekocht, so geht die Farbe der Flüssigkeit rasch in ein schönes Blutroth über und nach dem Erkalten der etwas eingeengten Lösung scheidet sich ein fast schwarzer Körper aus. Durch Auflösen in einem kochenden Gemisch von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Essigsäure wird er von den letzten Resten Borsäure befreit, aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten die neue Substanz, das Rosocyanin, in feinen, verfilzten Nadeln von cantharidengrünem Reflex aus; zur Entfernung von etwas Pseudocurcumin wäscht man noch mit Aether. 2 kg „Curcuma en poudre" gaben etwa 120 g reines Rosocyanin. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol (namentlich auf Zusatz eines Tropfens Säure) mit intensiv rother Farbe; Ammoniak färbt diese Lösung erst blau, dann grau, Säuren färben wieder roth. Das Rosocyanin ist nur wenig beständig; mit Alkohol längere Zeit gekocht, geht es in Pseudocurcumin über.

Bei der vollständigen Oxydation des Curcumins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurden von Jackson und Menke Kohlensäure und Essigsäure, mit Salpetersäure Oxalsäure und Blausäure erhalten. Mit Permanganatlösung oder Ferricyankalium entstand etwas Vanillin.

Die Reduction des Curcumins mit Natriumamalgam ist schon von Kachler versucht worden. Jackson und Menke[3]) ließen den Farbstoff wochenlang in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in Berührung und fällten sodann mit Salzsäure ein Dihydrocurcumin, $C_{14}H_{16}O_4$ (?), aus, bräunlich weißes Pulver, Schmelzpunkt gegen 100° (unscharf), löslich in Alkalien und Soda. Es löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, wenig in Aether, gar nicht in Ligroïn, Benzol und Wasser.

---

[1]) Daube, l. c. — [2]) E. Schlumberger, Bull. soc. chim. de Paris [II] 5, 194. — [3]) Jackson und Menke, Amer. chem. Journ. 4, 360.

Kocht man Curcumin in 85 procentigem Eisessig mit Zinkstaub so lange bis eine Probe mit Natronlauge gelb wird und gießt dann in Wasser, so erhält man ein Anhydrid des Dihydrocurcumins, $(C_{14}H_{15}O_4)_2O$ (?); durch Auflösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser wird es gereinigt. Es stellt ein schmutzig weißes Pulver dar, schmilzt unscharf bei 120°, ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform u. s. w. Kochen mit Natronlauge verwandelt es nur unvollkommen in Hydrocurcumin (J. u. M.).

Curcumintetrabromür, $C_{14}H_{14}O_4Br_4$ (J. u. M.). Läßt man auf in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff gelöstes Curcumin Brom einige Stunden einwirken, so bildet sich ein Additionsproduct; es ist beinahe weiß, schmilzt gegen 185°, ist in Wasser, Ligroïn und Benzol unlöslich, wenig löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Pentabromcurcumindibromür (J. u. M.). Entsteht, wenn Brom im Ueberschuß auf Curcumin, in Eisessig gelöst, einwirkt. Roth, amorph, Schmelzpunkt gegen 120°.

Dimethylcurcumin, $C_{19}H_{12}O_2(O.CH_3)_4$ (Ciamician und Silber). 3 g Curcumin werden mit einer Lösung von 1,5 g KOH in 30 ccm Methylalkohol und 20 g Jodmethyl acht Stunden lang unter Quecksilberverschluß auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Jodmethyls zurückbleibende zähe, harzartige, nach Vanille riechende Masse wird nach längerem Verweilen unter Wasser fest und geht beim Behandeln mit wenig Alkohol in ein gelbes Pulver über. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Methylalkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man das Dimethylcurcumin in goldgelben Nadeln, welche bei 135° schmelzen.

Es ist in Alkalien unlöslich, enthält also wahrscheinlich kein freies Hydroxyl mehr, es löst sich in Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol.

Diäthylcurcumin (J. u. M.). Aus dem Dikaliumsalz mit Jodäthyl. Bramer Theer, Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat gab Aethylvanillinsäure, Reduction mit Zinkstaub in Eisessig ein Gemisch von Mono- und Diäthylcurcumindihydrür.

Curcumin-mono-parabrombenzyläther, $C_{14}H_{13}(C_7H_6Br)O_4$ (J. u. M.). Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Monokaliumsalzes und para-Brombenzylbromids in hellgelben Krystallen aus, sie werden mit Ligroïn und Pottaschelösung gewaschen, in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Erweichen bei 76°, sind bei 78° geschmolzen.

Monoacetylcurcumin (J. u. M.). Man kocht Curcumin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 16 Stunden, löst das dunkelbraune, zähe Reactionsproduct wiederholt in Eisessig und fällt mit Wasser. Zähe, braune Masse, löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

Diacetylcurcumin, $C_{19}H_{12}O_2(O.CH_3)_2(OC_2H_3O)_2$ (C. u. S.). Wenn 4 g Curcumin mit 40 g Essigsäureanhydrid drei Stunden lang gekocht werden, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Anhydrids im Vacuum ein dicker, harziger Rückstand. Mit Wasser und später mit Eisessig digerirt, verwandelt er sich in ein gelbes, sandiges Pulver, das sich leicht aus Alkohol um-

krystallisiren läßt. Man erhält große, gelbe Nadeln des Diacetylcurcumins vom Schmelzpunkt 170 bis 171°. [Jackson und Menke[1]) bekamen ein Diacetylderivat in Form gelber, rhombischer Tafeln, bei 154° schmelzend.]

Einwirkung von Hydroxylamin (C. u. S.). 3 g Curcumin werden mit 6 g Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt eine feste Masse. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 178°. Nochmals mit einem Ueberschuß von Hydroxylaminsalz in Alkohol behandelt, wurde die Verbindung rein erhalten in Form feiner, zu Warzen vereinigter Nädelchen, die bei 173° schmolzen.

Sie hat die Formel $C_{21}H_{20}O_5NOH—H_2O = C_{21}H_{19}NO_5$.

Einwirkung von Phenylhydrazin. Mit Phenylhydrazin in warmer Eisessiglösung wurde ein in weißen Nadeln krystallisirender Körper erhalten.

Monokaliumsalz (J. u. M.). Eine heiße, alkoholische Lösung von Curcumin wird mit überschüssiger Pottasche versetzt, etwas eingedampft und vom Ueberschuß der Pottasche filtrirt; Aether fällt das Salz in dunkel carmoisinrothen Flocken aus.

Dikalinmsalz (J. u. M.). Scheidet sich als feuerrother, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine heißgesättigte Lösung von Curcumin in Alkohol mit alkoholischem Kali versetzt und erkalten läßt.

Anwendung der Curcuma.

Curcuma ist der einzige gelbe natürliche Farbstoff, der sich auf Baumwolle direct ohne Beize fixirt. Trotz seiner geringen Beständigkeit gegen Seifen, Alkalien und das Licht wird er in der Baumwollfärberei noch häufig gebraucht, besonders zum Nüanciren rother Farbstoffe, wie z. B. Safranin. Halbstündiges Behandeln des Stoffes in einer 60° warmen Curcumaabkochung genügt zur Ausfärbung, es wird dann eine lebhaft gelbe Farbe erzeugt.

Auch zum Färben der Seide wird Curcuma noch verwendet, besonders in China (Kiang-Hoang, die weißblühende Curcuma).

Curcuma wird ferner noch zum Färben von Butter, Käse, Reis (in Ostindien), Papier, Holz, Wachs u. s. w. benutzt.

Chinesisch-Grün oder Lo-kao, Chinagrün.

Auf einem chinesischen Baumwollgewebe fand im Jahre 1848 Daniel Köchlin-Schuch (Mülhausen i. E.) einen grünen, organischen Farbstoff, der bis dahin in Europa unbekannt war. Er theilte seine Entdeckung J. Persoz mit, den vereinten Bemühungen von N. Rondot und J. Persoz[2]) haben wir die genauere Kenntniß über Herkunft, Darstellungsweise, Preise und über das chemische Verhalten des Chinesisch-Grün zu verdanken; A. F. Michel, Seide-

[1]) Jackson u. Menke, Amer. chem. Journ. 6, 78. — [2]) Rondot, Persoz und Michel, Notice du vert de Chine et de la teinture en vert chez les Chinois. Paris, chez Lahure et Comp., 1858.

färber in Lyon, lehrte dessen Benutzung zum Färben, sowie die Verwendung europäischer Surrogate kennen. Auf Veranlassung der Handelskammer in Lyon sind die Erfahrungen und Studien der drei Genannten, in einem interessanten und vollständigen Berichte zusammengestellt, im Druck erschienen [1]).

Als unzweifelhaft geht aus den Nachforschungen von N. Rondot hervor, daß die Pflanzen, von welchen das Chinagrün gewonnen wird, zu der Familie Rhamnus gehören. Als Species, aus welchen in China zumeist die grüne Farbe gezogen wird, werden genannt Rhamnus chlorophorus und Rhamnus utilis (Decaisne), chinesisch Hong-pi-lo-chou und Pe-pi-lo-chou, wahrscheinlich aber werden daselbst noch andere Rhamnusarten benutzt.

Als Organ dieser Pflanzen, welches den Farbstoff liefert, wird übereinstimmend die Rinde der Zweige und die Wurzelrinde genannt. Dunkle Berichte liegen auch vor, daß sowohl die Blüthen als die Beeren von den Chinesen hierzu gebraucht werden.

In China kommen Bündel der Aeste auf die Märkte und werden dort zu sehr verschiedenen Preisen verkauft. Die Angaben von N. Rondot schwanken zwischen 8 Frcs. 50 C. und 24 Frcs. 75 C. für 100 kg. Die Ausbeute an Rinde von den Zweigen soll etwa 50 Proc. betragen. Der Preis des daraus dargestellten Chinagrüns unterlag doppelten Schwankungen, je nach der Production und Nachfrage und den Wechselverhältnissen mit London. Rondot giebt für die Jahre 1852 bis 1857 Unterschiede des Preises für das Kilogramm von 224 bis 408 Frcs. Die hieraus sichtbar werdende Preissteigerung zwischen Rohmaterial und der Farbe bis zum Fünfzehnhundertfachen läßt auf sehr geringe Ausbeute und mühevolle Darstellung schließen. Trotz einiger Widersprüche in den Einzelheiten geht aus den Berichten verschiedener Reisender hervor, daß dem Darstellen des Chinagrüns das Färben von Baumwolltüchern vorangehen muß. Die Rinde wird mit heißem Wasser extrahirt (das Auskochen wird in Eisenkesseln vorgenommen) und dann mit der Flüssigkeit in Thonkrüge gebracht. Nach dem Stehen über Nacht filtrirt man mit Hülfe von Bambuskörben und setzt Pottasche oder Kalkmilch dazu. Diese Mischung wird nun zum Tränken großer Baumwollstücke verwendet, sie werden durch dieselbe gezogen und nach jedem Durchgang des Abends über Nacht auf den Bleichplan gelegt, wo sie am Morgen nur so lange verweilen dürfen, als die Sonne noch tief steht, da grelles Sonnenlicht der Farbe schadet. Das Färben und Auslegen soll 10 bis 20 mal wiederholt werden. Es wird nicht zwischen den einzelnen Färbungen gewaschen. Nach den Einen ist die obere, dem Licht zugekehrte Seite, nach den Anderen die untere die stärker gefärbte, denn verschiedene Tiefe der Färbung ist an jedem Stücke wahrzunehmen.

Das Entfernen der Farbe vom Gewebe scheint so ausgeführt zu werden, daß die Baumwolle unter Auspressen und Reiben mit der Hand in klarem, kaltem Wasser ausgewaschen wird, der Farbstoff löst sich ab und sinkt zu Boden, der Niederschlag wird ausgewaschen (mit Thon verrieben ?), auf Papier gestrichen und im Schatten getrocknet.

---

[1]) Vergl. auch Cloëz und Guignet, Jahresber. f. Chem. 1869, S. 1068.

Nach den Berichten des Missionars Hélot sollen die fünf Fabriken in A-ze nicht mehr als 18 bis 24 kg Lo-kao im Jahre liefern können, eine Färberei, die 8000 Stück Baumwolle färbte, brachte nur $7^1/_2$ kg Chinagrün zum Verkauf. Zur Bereitung von 1 kg sollen 1060 Stück gefärbten Calicos nöthig sein. Der Preis des Farbstoffes war deswegen immer ein sehr hoher.

Das Chinagrün oder Lo-kao stellt dünne, brüchige, gekrümmte Blättchen von dunkelgrüner, ins Violette stechender, nicht gerade lebendiger Färbung dar; sie haben eine Dicke von 1 bis 4 mm und 20 bis 40 mm Seitenlänge. Es ist schwer in feines Pulver zu zerreiben; der Strich, den dasselbe auf weißem Papier hervorbringt, ist schön grün.

Es variirt in seinem Aschengehalt zwischen 21,5 und 33 Proc. In der Asche ist häufig bis zu $1^1/_2$ Proc. Eisenoxyd (bezogen auf das Gewicht des Lo-kao) enthalten.

Bleekrode fand in der Asche:

52,58	Thon,
31,16	Kalk,
12,45	Eisenoxyd und phosphorsauren Kalk,
2,58	Thonerde,
1,23	kohlensaures und phosphorsaures Kalium und Natrium.
100,00.	

Das Chinagrün ist, auch bei größter Vorsicht, nicht sublimirbar. In Wasser weicht es auf, ohne sich vollkommen zu lösen. Läßt man es mit Wasser längere Zeit in Berührung und filtrirt, so zeigt sich das Filtrat grün, ins Violette schillernd, gefärbt, wenn man aber mit Wasser verdünnen will, so erfolgt Trübung. Auch ohne Verdünnung fällt der größte Theil der Farbe bald wieder aus.

Eine Anzahl Salze, phosphorsaure, pyrophosphorsaure, borsaure, ölsaure und stearinsaure Alkalisalze, begünstigen die Auflösung des Lo-kao. Durch Zink- und Magnesiasalze geht die grüne Farbe desselben in ein reines Blau über.

Cloëz und Guignet[1]) machten 1872 das Studium der chemischen Natur des chinesischen Grüns zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. Nach ihnen ist diese Farbe ein Lack, der 9 Proc. Wasser und 26,2 Proc. Asche enthält, durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat bekommt man das Ammonsalz des Farbstoffes Lokaïn, es wird durch Alkohol in blauen Flocken ausgefällt: $NH_4C_{28}H_{33}O_{17}$. Verdünnte Schwefelsäure spaltet das Lokaïn in Traubenzucker, das röthlich braune, unlösliche Lokaëtin, $C_{18}H_8O_{10}$, und eine in Wasser lösliche, durch Bleiessig fällbare Substanz.

Zwölf Jahre später unternahm Kayser[2]) die Bearbeitung dieses Gegenstandes.

Die Ergebnisse seiner Untersuchung waren folgende: Das Chinagrün enthält, an Kalk und Thonerde gebunden, einen blauen Farbstoff, die Lokaon-

[1]) Cloëz und Guignet, Jahresber. f. Chem. 1872, S. 1063. — [2]) Kayser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 3417

säure, durch verdünnte Säuren wird dieselbe gespalten in einen violetten Farbstoff, die Lokansäure, und einen Zucker, der nicht Traubenzucker ist; die Lokaonsäure ist also ein Glycosid.

Lokaonsäure.

Zerriebenes Chinagrün wird mit einer concentrirten Ammoniumcarbonatlösung wiederholt ausgezogen, aus den filtrirten Extracten fällt man durch Versetzen mit dem doppelten Volum Alkohol von 90 Proc. das Ammoniumsalz der Lokaonsäure. Nach mehrstündigem Stehen wird der tiefblaue Niederschlag abgesogen und mit 70 procentigem Weingeist so lange gewaschen, bis das Filtrat kaum gefärbt abläuft.

Diese Operation des Auflösens in Ammoncarbonat, Fällens mit Alkohol u. s. w. wird noch mehrmals wiederholt, schließlich wird die Lösung auf dem Wasserbade unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniak bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Nach dem Erkalten erhält man eine reichliche Menge bronzeglänzender, kleiner Krystalle der Diammoniumverbindung

Aus einer Lösung des Salzes wird durch die erforderliche Menge Oxalsäure die Lokaonsäure selbst in tiefblauen Flocken ausgefällt; nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° bildet sie eine pulverige, blauschwarze Masse, beim Reiben nimmt sie Metallglanz an.

Aus den Analysen wird von Kayser eine Zusammensetzung berechnet, die der Formel $C_{42}H_{48}O_{27}$ entspricht.

Die Lokaonsäure ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol unlöslich; von Ammoniak und kaustischen Alkalien wird sie mit rein blauer Farbe gelöst, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird diese in eine blutrothe umgewandelt, wird aber beim Stehen an der Luft bald rein grün; aus der rothen Lösung können durch Zusatz von Alkohol olivenbraune Krystallschuppen gewonnen werden.

Monoammoniumsalz, $C_{42}H_{47}O_{27}NH_4$. Die oben beschriebene Ammoniumverbindung verliert bei 100° Ammoniak, ohne ihre äußere Beschaffenheit zu ändern, und entspricht dann in ihrer Zusammensetzung dem Monoammoniumsalz.

Diammoniumsalz, $C_{24}H_{46}O_{27}(NH_4)_2$. Wird durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über H_2SO_4 erhalten. Fängt schon bei 40° an, Ammoniak zu verlieren.

Baryumsalz, $C_{42}H_{46}O_{27}.Ba$. Aus der Diammoniumverbindung mit $BaCl_2$. Tiefblaues Pulver (nach dem Trocknen bei 100°) mit Bronzeglanz. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bleisalz, $C_{42}H_{46}O_{27}Pb$. Schwarzbraunes Pulver (bei 100° getrocknet).

Kaliumsalz, $C_{42}H_{46}O_{27}K_2$. Man versetzt eine concentrirte wässerige Lösung der Diammoniumverbindung der Lokaonsäure mit alkoholischer Kalilösung. Dunkelblauer, pulveriger Niederschlag.

Das Spectrum der in Wasser löslichen Verbindungen der Lokaonsäure zeigt in verdünnter Lösung gänzliche Absorption von roth bis gelb.

Lokansäure.

20 g Monoammoniumsalz der Lokaonsäure in 600 ccm Wasser werden, unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes, mit einer Lösung von 20 g Schwefelsäure in 200 ccm Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann läßt man in der Kohlensäureatmosphäre erkalten. Lokansäure scheidet sich aus, in der gelben Lösung ist der Zucker, die Lokaose, enthalten.

Die Säure wird durch Waschen mit Wasser vom größten Theile der Schwefelsäure befreit, dann, sobald der Filterinhalt anfängt schleimig zu werden, in Ammoniak gelöst, filtrirt und die tiefblaue Flüssigkeit mit concentrirter Oxalsäurelösung versetzt.

Die Lokansäure fällt als blauvioletter, pulveriger Körper aus, nach dem Trocknen bei 100° stellt sie ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver dar. Sie hat dann die Zusammensetzung $C_{36}H_{36}O_{21}$, verliert bei 120° 1 Mol. Wasser, ohne ihre Eigenschaften zu ändern [1]).

Die Lokansäure ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich, in Alkalien jedoch leicht löslich mit violettblauer Farbe, beim stärkeren Verdünnen geht dieselbe in Rosa über.

Ammoniumsalz, $C_{36}H_{35}O_{21}NH_4$. Aus der Lösung in NH_3 mit Alkohol zu fällen. Kupferglänzende Masse, in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich.

Barymsalz, $C_{36}H_{34}O_{21}Ba$. Schwarzblaues, krystallinisches Pulver (bei 100°).

Bleisalz, $C_{36}H_{34}O_{21}Pb$. Blauschwarzes Pulver.

Das Spectrum verdünnter Lösungen von lokansaurem Ammonium zeigt vollständige Absorption von Gelb und Gelbgrün.

Lokansäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure (wobei abgekühlt werden muß) mit kirschrother Farbe; gießt man nach mehrtägigem Stehen auf Eis, so fällt ein flockiger, braunrother Niederschlag aus, der durch Auflösen in NH_3 und Ausfällen mit HCl gereinigt wird. Formel: $C_{36}H_{26}O_{16}$; der Lokansäure wurden somit 5 H_2O entzogen.

Wenn Lokansäure mit 5 Thln. einer 50 procentigen Kalilauge bis nahe zum Sieden erwärmt wird, so fällt nach dem Versetzen mit Salzsäure ein brauner flockiger Niederschlag aus, während aus dem Filtrat Phloroglucin isolirt werden konnte.

Die in Wasser unlösliche Substanz wird durch Lösen in heißem Alkohol, Verdünnen desselben u. s. w. gereinigt, sie bildet eine braune, pulverige Masse, die von verdünnten Alkalien mit kirschbrauner Farbe gelöst wird.

Diese Verbindung, welche die Formel $C_{15}H_9O_6$ besitzen soll, wird von ihrem Entdecker Delokansäure genannt. Sie reducirt Fehling'sche Lösung langsam in der Kälte, schneller in der Wärme.

---

[1]) Die Gleichung, nach welcher nach Kayser die Spaltung der Lokaonsäure verläuft:

$$C_{42}H_{48}O_{27} = C_{36}H_{36}O_{21} + C_6H_{12}O_6,$$

kann nicht richtig sein; da hierbei doch eine Hydrolyse stattfindet, muß die Formel einer der beiden Säuren verändert werden.

Wird Lokansäure mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht Nitrophloroglucin.

Lokaose.

Das bei der Ausscheidung der Lokansäure erhaltene Filtrat wird mit Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und zur Trockne eingedampft. Der in wenig Wasser gelöste Rückstand wird mit der dreifachen Menge Alkohol versetzt, von dem dadurch gebildeten flockigen Niederschlag wird abfiltrirt, der Weingeist verjagt und die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Thierkohle bis fast zur Trockne eingeengt. Nun wird mit Alkohol aufgenommen und die Lösung verdunstet. Der Zucker, die Lokaose, $C_6H_{12}O_6$, krystallisirt in feinen, weißen Nadeln aus. Er ist von Glucose verschieden, da er optisch inactiv ist und Fehling'sche Lösung nur halb so stark reducirt wie Traubenzucker.

Anwendung des Chinesisch-Grün.

Die Chinesen benutzen das Lo-kao zum Färben von Baumwolle (nach dem angegebenen Verfahren) und von Seide und erzielen damit ein schönes blaustichiges Grün von großer Lichtbeständigkeit.

Um Seide zu färben, weichen die Chinesen das Chinagrün in Wasser auf, zerreiben es zu einem feinen Brei und vermischen diesen mit Eisenvitriollösung und einer tiefgelben Abkochung gerösteter Kive-Ho-Körner. Die Seide wird wiederholt in das Gemisch getaucht, zwischendurch aber kräftig auf einem mit Leinwand überzogenen Tische geklopft und schließlich im Schatten getrocknet.

Der Farbstoff fixirt sich in schwach alkalischem Bade direct auf Baumwolle, doch hat Persoz gezeigt, daß man ihn auch in reducirter Form als Küpe auffärben kann, allerdings erhält man dann ein Blau, nicht Grün, gelangt aber zu letzterem, wenn man mit einem gelben Farbstoff, z. B. mit Kreuzbeeren, oder für Seide mit Pikrinsäure nüancirt. (Darauf beruht auch das chinesische Verfahren zum Seidefärben.) Als Reductionsmittel verwandte Persoz schwach saure oder alkalische Zinnchlorürlösung.

Michel hat mit Lösungen oder Suspensionen von Chinesisch-Grün in Alaunlösung und kalkhaltigem Wasser auf Seide ein schönes „Nachtgrün" erzeugt. Indessen scheint die Anwendung dieses Farbstoffes in Europa nicht über diese Versuche hinausgekommen zu sein.

Michel hat sich überzeugt, daß man mit gewissen Rhamnusarten, wie Rhamnus saxatilis, Rhamnus infectoria und Rhamnus carthartica, bei ähnlicher Behandlung der Rinde, wie oben beschrieben, im Stande ist, Baumwolle grün zu färben. Ein sicheres und ausgiebiges Verfahren übrigens, um einheimische Rinden in gleichem Sinne zu gebrauchen, hat er nicht gefunden.

Xylindeïn.

Der zu den Discomyceten (Scheibenpilzen) gehörende Pilz Peziza aeruginosa bildet, auf dem absterbenden Holze von Buchen, Eichen oder Birken

wachsend, einen blaugrünen Farbstoff, der oft großen Holzblöcken ein dunkel blaugrünes Aussehen verleiht.

Fordos[1]) hat solches Holz aus den Wäldern von Fontainebleau zuerst untersucht und will daraus einen Farbstoff durch Extraction mit Säuren gewonnen haben, den er Xylochloërinsäure nannte.

Rommier[2]) extrahirte das Holz (vom gleichen Fundort) mit verdünnten Alkalilaugen und fällte den Farbstoff mit Säuren; von ihm stammt der Name Xylindeïn.

Endlich hat Liebermann[3]) die Untersuchung dieser Substanz aufgenommen, in der Annahme, daß dieselbe vielleicht zum Coerulignon in Beziehung stünde. Er zog den Farbstoff aus dem Holze (aus den Wäldern von Königsbronn, Württemberg stammend) mit kaltem Phenol aus, er löst sich darin mit rein dunkelgrüner Farbe und wird durch Zusatz von Alkohol oder Aether in dunkelgrünen Flocken ausgefällt.

Löst man die gefällte Substanz in möglichst wenig Phenol bei 50° und filtrirt warm, so scheiden sich nach dem Erkalten kleine, vierseitige, kupferglänzende Plättchen aus; mit Phenol und dann mit Aether gewaschen, gleichen sie an Glanz und Farbe dem Indigo oder Coerulignon.

Sie sind in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit graugrüner, von Phenol und Anilin mit schön dunkelgrüner Farbe gelöst.

Die bei 110° getrocknete Substanz besaß die Zusammensetzung:

$$C = 65,48 \text{ Proc.}, \quad H = 4,71 \text{ Proc.}, \quad N = 1,00 \text{ Proc.}$$

Der geringe Stickstoffgehalt rührt jedenfalls nur von Verunreinigungen her.

Nach Rommier bildet Xylindeïn mit Kalk und Magnesia grüne Lacke, ferner soll es sich mit Glucose und Alkali wie Indigo zu einer Leukoverbindung reduciren lassen.

Der Farbstoff fixirt sich direct auf Wolle und Seide, wenn man die Stoffe in eine ammoniakalische, mit Essigsäure versetzte Lösung desselben bringt und auf 80° erwärmt. Man erhält eine bei künstlichem Lichte sehr lebhaft erscheinende, schön grünblaue Färbung.

Safran.

Unter Safran (arab. Azafran) versteht man die getrockneten Narben von Crocus sativus (Irideae). Die Pflanze, die im Gegensatz zu der bekannten Frühlingsblume Crocus vernus erst spät, im September und October blüht, ist im Orient heimisch, wurde aber vielfach in Nordafrika, Südfrankreich, Spanien, Oesterreich (bei Wien), Schweiz (bei Basel und Zürich) u. s. w. angebaut. Der Safran ist ein braunrothes oder goldgelbes, stark gewürzhaft riechendes Pulver, er dient hauptsächlich als Gewürz für

---

[1]) Fordos, Rép. chim. appl. V (1863), p. 331. — [2]) Rommier, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 253. — [3]) Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1102.

Speisen, während er als Farbstoff immer nur untergeordnete Bedeutung besaß und zum Färben von Geweben nur wenig, mehr aber, wie auch jetzt noch, zum Färben von Lebensmitteln gebraucht wurde.

Safran wird gegenwärtig in Europa noch in Spanien, Südfrankreich (Arrondissement Pithiviers, im sogenannten Gâtinais) und in Niederösterreich angebaut. Für 1 kg Safran sind 70000 bis 80000 Blüthen erforderlich. Frankreich erzeugt jährlich etwa 3000 kg [1]). In der Schweiz und in Süddeutschland wird Safran noch zum Färben von Wäsche benutzt.

Er enthält ein gewürzhaft riechendes Oel, das Safranöl (Angaben darüber sind von Bouillon [1]), Vogel [2]), Quadrat [3]), Henry [4]) und Kayser [5]) gemacht worden), einen Glycosidfarbstoff, das Crocin, und einen Bitterstoff, das Picrocrocin (Kayser).

Der aus dem Glycosid abzuscheidende Farbstoff, das Crocetin, ist ein Beizenfarbstoff; mit Zinnsalz gebeizte Zeuge sollen damit schmutzig grüngelb gefärbt werden und auf Zusatz von Ammoniak eine goldgelbe, gegen Licht und Seifen echte Farbe annehmen (nach Schützenberger).

Der Farbstoff des Safrans ist häufig untersucht worden, von Quadrat [6]), Rochleder und Mayer [7]), Weiß [8]) und Anderen, doch haben diese Chemiker, wie es scheint, niemals ganz reine Producte in Händen gehabt.

Crocin.

Der Farbstoff findet sich im Safran, wie schon von Henry und von Quadrat u. s. w. gefunden worden war, in Form eines Glycosides vor, es ist dies der „Polychroït" früherer Forscher, wenigstens scheint das aus der neueren Bearbeitung des Safrans von Kayser [9]) hervorzugehen. Kayser nannte das Glycosid Crocin.

Zur Gewinnung des Crocins nach Kayser wird dem Safran zuerst durch Behandeln mit Aether das Safranöl, Fette, Harze u. s. w., dann durch Digeriren mit kaltem Wasser der Farbstoff entzogen. Die wässerige Lösung wird mit gereinigter Knochenkohle geschüttelt, das Crocin wird dabei vollständig von der Kohle aufgenommen. Die letztere wird gewaschen und darauf mit 90 procentigem Alkohol ausgekocht.

Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt das Crocin als spröde, gelblichbraune Masse.

Der Farbstoff ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Concentrirte Schwefelsäure giebt zuerst eine tiefblaue Lösung, nach kurzer Zeit aber wird sie violett, kirschroth und schließlich braun.

Bleiessig, Kalk- oder Barytwasser verursachen bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Vergl. die Zeitschrift „Prometheus" (Berlin, Verlag von Rud. Mückenberger), Jahrg. X (1899), S. 423. — [2]) Nach Kayser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2228. — [3]) Quadrat, Journ. f. prakt. Chem. 56, 68. — [4]) Henry, Journ. Pharm. [2] 7, 400. — [5]) Kayser, l. c. — [6]) Quadrat, l. c. — [7]) Rochleder und Mayer, Journ. f. prakt. Chem. 74, 1. — [8]) Weiß, ibid. 101, 65. — [9]) Kayser, l. c.

in einer wässerigen Crocinlösung keine Fällung, eine solche tritt jedoch sofort beim Erwärmen ein, das Crocin wird aber dabei zu Zucker und Crocetin gespalten. Die früheren Bearbeiter des Safrans, welche den Crocinfarbstoff in der Wärme mit Bleiessig fällten, hatten deswegen immer ein Gemenge von Glycosid und Crocetin analysirt.

Kayser berechnet aus seinen Analysen für das Crocin die Formel $C_{44}H_{70}O_{28}$.

Crocetin.

Die Spaltung des Crocins wird durch Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure im Kohlensäurestrom herbeigeführt, das Crocetin scheidet sich in orangefarbenen Flocken ab. Es bildet ein hochrothes Pulver, in Wasser ist es nur spurenweise, in Alkohol und Aether leicht löslich. In Alkalien löst es sich mit orangerother Farbe, durch Säuren wird es vollkommen wieder ausgefällt. Aus einer alkoholischen Lösung des Farbstoffes werden durch Bleiacetat, Kalk- und Barytwasser rothe Lacke gefällt.

Aus einer Analyse der Bleiverbindung wurde von Weiß die Formel $C_{16}H_{18}O_6$ für das Crocetin berechnet, während Kayser zur Formel $C_{34}H_{46}O_9$ gelangt; die Spaltung des Glycosides vollzieht sich nach ihm folgendermaßen:

$$2\,C_{44}H_{70}O_{28} + 7\,H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9\,C_6H_{12}O_6.$$

Von Schunck und Marchlewski[1]) wird aber mit Recht darauf aufmerksam gemacht, daß eine solche Spaltungsgleichung ganz unmöglich ist, da ja hierbei das complicirte Crocetin erst bei der Spaltung des Crocins aus zwei Stücken desselben entsteht. Trägt man aber einigermaßen der Logik Rechnung, so kommt man zu der „unheimlichen" Crocinformel $C_{88}H_{140}O_{56}$. Ferner zeigen Schunck und Marchlewski, daß man aus den Analysenzahlen Kayser's ebenso gut auch die viel einfachere Formel $C_{15}H_{20}O_4$ für das Crocetin ableiten kann[2]).

Safranzucker.

Rochleder und Mayer haben den bei der Crocinspaltung auftretenden Zucker in „rhombischen Krystallen" erhalten und als ein von Traubenzucker verschiedenes Product erklärt, während Quadrat und Weiß ihn für Glucose hielten.

Kayser ermittelte für den Zucker die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, da er aber, ebenso wie Rochleder und Mayer, das Reductionsvermögen desselben (gegenüber Fehling'scher Lösung) nur halb so groß fand wie das der Glucose, so hielt auch er ihn für einen besonderen Zucker und nannte ihn Crocose.

E. Fischer[3]) zeigte später, daß das Osazon des Safranzuckers identisch ist mit Glucosazon, ließ es jedoch noch unentschieden, ob neben der Glucose noch ein anderer Zucker vorhanden sei.

---

[1]) Schunck und Marchlewski, Ann. Chem. 278, 357. — [2]) So lange die Analysen von Crocin und Crocetin nicht mit reinem krystallisirtem Material ausgeführt sind, dürfte die Frage nach der Zusammensetzung dieser Körper als noch unbeantwortet betrachtet werden. — [3]) E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 988.

Schunck und Marchlewski[1]) untersuchten die Crocetinspaltung ebenfalls und fanden, daß neben Glucose keine andere Zuckerart nachzuweisen ist.

Farbstoffe des Sandelholzes.

Das Sandelholz (Bois de santal, Santal wood, lignum santalinum) ist das Holz von Pterocarpus santalinus und Pterocarpus indicus. Es sind dies schöne, große Bäume, zu den Leguminosen bezw. der Familie der Dalbergieae gehörend (zu der eigentlichen Familie der Santalaceae gehören der Sandelbaum, Santalum album, Freycinets-Sandelholz, S. Freycinetianum, ferner noch S. myrtifolium, S. Preissianum, S. cygnorum, doch liefern diese Bäume nur das keinen Farbstoff enthaltende weiße und gelbe Sandelholz, aus welchem das für die Parfümerie wichtige Sandelholzöl gewonnen wird), welche in Ostindien, Ceylon, Golkonda, Timor und auf der Küste von Koromandel heimisch sind.

Das Holz kommt in vierseitigen Blöcken in den Handel, ist sehr hart, schwer (specif. Gew. 1,014), mehr oder weniger blutroth, außen schwarzroth, splitterig, und nimmt eine schöne Politur an. Es wird auf europäischen Farbmühlen geraspelt oder zu feinem Pulver gemahlen. Das Sandelholz enthält im Durchschnitt 16$^3/_4$ Proc. Santalin.

Der Farbstoff findet sich ferner noch vor im Caliatur- oder Cariaturholz.

Es kommt aus Ostindien in Kloben von 2 bis 3 m Länge, ist hart und schwer, innen lebhaft roth gefärbt und wird sehr geschätzt. Dieses Holz dürfte übrigens mit Sandelholz identisch sein.

Barwood, das Holz von Baphia nitida, stammt aus der Sierra Leone (Afrika), es bildet dunkelrothe, harte, von schwarzen Adern durchzogene Stücke, es enthält 23 Proc. Santalin und giebt auf Baumwolle eine glänzende rothe Farbe.

Das Camwood, Gabanholz oder Poa-Gaban kommt gleichfalls von afrikanischen Küsten und steht dem Barwood ziemlich nahe.

Santalin oder Santalsäure.

Der Farbstoff des Sandelholzes ist zuerst im Jahre 1814 von Pelletier[2]) untersucht worden, er nannte die von ihm isolirte Substanz Santalin. Es haben sich dann in früherer Zeit verschiedene Forscher mit diesem Farbstoff beschäftigt, denselben rein darzustellen und zu analysiren versucht; hauptsächlich sind zu erwähnen die Arbeiten von Bolley[3]), Leo Meyer[4]), Weyermann und Häffely[5]) und Preißer[6]).

---

[1]) Schunck und Marchlewski, l. c. — [2]) Pelletier, Ann. chim. phys. [2] 51, 193. — [3]) Bolley, Ann. Chem. Pharm. 62, 150. — [4]) Leo Meyer, Arch. f. Pharm. [2] 55, 285; 56, 41; Ann. Chem. Pharm. 72, 320. — [5]) Weyermann und Häffely, Ann. Chem. Pharm. 74, 226. — [6]) Preißer, Berzelius' Jahresber. 24, 508.

Zur Gewinnung des Sandelholzfarbstoffes extrahirt man das geraspelte Holz mit Aether, verdunstet das Lösungsmittel größtentheils und nimmt die unreinen Krystalle, die sich abgesetzt haben, nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol auf. Die alkoholische Lösung wird mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz mit Alkohol ausgekocht und dann mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Santalin in schönen rothen, mikroskopischen Krystallen ab (Meyer).

Bolley behandelte die inneren, helleren Theile eines Sandelholzstammes und die dunkelrothen äußeren Partien getrennt, und zwar extrahirte er sie theils mit Alkohol, theils mit Kalilauge; aus der alkalischen Lösung wurde der Farbstoff mit Salzsäure niedergeschlagen und dann mittelst der Bleisalze gereinigt. Die dunklere Holzsorte soll einen höher oxydirten Farbstoff enthalten, der sich von dem in dem helleren Holze vorhandenen um einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet.

Das Santalin oder die Santalsäure (die zweite Bezeichnung rührt von L. Meyer her) stellt ein schön rothes, aus mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pulver vor, dessen Schmelzpunkt bei 104° liegt. Es ist in Wasser nur sehr schwer (1 : 700), dagegen in Alkohol, Aether und Essigsäure leicht mit blutrother Farbe löslich. Es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, seine alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier, ferner löst es sich leicht mit rothvioletter Farbe in Alkalien und läßt sich mit Säuren wieder ausfällen. Die Lösung des Ammoniaksalzes verliert beim Abdampfen Ammoniak. Die rothbraun bis blutroth gefärbten Lacke der alkalischen Erden und der Schwermetalle erhält man aus der Lösung des Kalisalzes durch doppelte Umsetzung. Auch in kohlensauren Alkalien ist die Verbindung löslich.

Preißer will den Farbstoff farblos erhalten haben, Bolley aber widerlegt diese Angabe.

Ueber die Zusammensetzung des Santalins gehen die Ansichten der oben genannten Autoren erheblich aus einander. So stellte Pelletier auf Grund seiner Analysen die Formel auf:

$C_{18}H_8O_3$ (alt),

Bolley: $C_{27}H_{28}O_8$

$C_{27}H_{26}O_9$

$C_{27}H_{25}O_{9,5}$

$C_{27}H_{23}O_{10,5}$,

Weyermann und Häffely: $C_{15}H_{14}O_5$, bezw. für das Barymsalz $(C_{15}H_{13}O_5)_2Ba$.

L. Meyer will neben der Santalsäure in dem Sandelholz-Extract noch verschiedene andere Körper aufgefunden haben. So besonders das „Santaloxyd", eine rothgelbe, klebrige Masse, in Alkohol leicht, in Aether und Wasser unlöslich, die, neutral reagirend, mit Metallsalzlösungen keinen Niederschlag giebt. Diese Substanz wurde aus dem vom santalsauren Blei befreiten alkoholischen Extracte des Holzes, aus welchem der Bleiüberschuß durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen worden war, durch Fällen mit Wasser gewonnen.

Weyermann und Häffely konnten aus diesem Harze eine in seidenglänzenden, farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung isoliren, die beim Erwärmen mit Wasser bei 60° schmolz. (Vielleicht das Homopterocarpin von Cazeneuve.)

In der wässerigen Abkochung des Sandelholzes unterschied Meyer mehrere braune oder rothe Harze, die er mit den Namen Santalid, Santaloïd, Santaloïdid und Santalidid belegte.

Franchimont[1]) hat in neuerer Zeit den Sandelholzfarbstoff untersucht und gezeigt, daß er sich auch im Caliaturholz vorfindet. Auf Grund der von Sicherer ausgeführten Analysen des (nicht krystallisirten) Santalins, welches aus dem alkoholischen Extracte des Farbholzes vermittelst des Bleisalzes gewonnen war, stellte er für die Verbindung die Formel $C_{17}H_{16}O_6$ auf.

Er unterwarf das Santalin einer Reihe von Operationen, die ihm Schlüsse auf die Constitution desselben zu ziehen erlauben sollten.

1. Schmelzen mit Kali. Es konnten Essigsäure, Resorcin und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Protocatechusäure und Brenzcatechin nachgewiesen werden.

2. Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 180°. Es wurde Chlormethyl abgespalten und zwar 1 Mol. Aus dem Rückstande wurde mit Alkohol eine Verbindung ausgezogen, welche nach der Analyse die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_5$ besaß, während eine schwarze, glänzende Masse, die in Alkalien löslich war, zurückblieb.

Aus der Salzsäure selbst ließ sich mit Aether ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper extrahiren.

3. Erhitzen mit Wasser auf 180° verändert das Santalin nicht.

4. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht, entsteht neben viel Oxalsäure Pikrin- oder Styphninsäure.

5. Oxydation mit Kaliumpermanganat gab ein stark nach Vanille riechendes Product, leider nicht genügend, um den Schmelzpunkt bestimmen zu können.

6. Erhitzen mit Jodwasserstoff gab Jodmethyl; unter Druck und mit Phosphor bei 260°, einen Kohlenwasserstoff.

7. Nach dem Erhitzen von Santalin mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr konnte ein in Kali unlösliches Acetylderivat nachgewiesen werden. (?)

(Aus diesen Versuchen von Franchimont geht wenigstens so viel hervor, daß der Farbstoff des Sandelholzes der Xanthonreihe nicht sehr fern steht.)

Zwei von dem Santalin verschiedene Stoffe, das Pterocarpin und das Homopterocarpin, hat Cazeneuve[2]) aus dem Sandelholz isolirt, indem er das rothe, zerkleinerte Holz mit dem vierten Theile seines Gewichtes an gelöschtem Kalk und etwas Wasser gemischt, auf dem Wasserbade eintrocknet und dann mit alkoholhaltigem Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des

---

[1]) Franchimont, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 14. — [2]) Cazeneuve, Compt. rend. 104, 1722; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1798.

Lösungsmittels bleibt eine Mischung von Blättchen und Nadeln zurück, die Trennung derselben wird erzielt mittelst Schwefelkohlenstoff.

Unlöslich darin ist das Pterocarpin (zu 0,1 Proc. im Sandelholz enthalten), es ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, krystallisirt aus Chloroform in hemiëdrischen, klinorhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 152°, es ist rechtsdrehend: $[\alpha]_i = + 211°$ für 4,64 g in 100 ccm Chloroform. Wird von Säuren und Alkalien nicht gelöst.

In Schwefelkohlenstoff löslich ist das Homopterocarpin (zu 0,5 Proc. im Sandelholz enthalten), eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_3$ oder $C_{24}H_{24}O_6$, in den üblichen Lösungsmitteln leicht, aber wenig in kaltem Alkohol löslich, vom Schmelzpunkt 82 bis 86°. Es ist linksdrehend: $[\alpha]_i = - 199°$ für 4,22 g in 100 ccm Chloroform.

Kalilauge verändert nicht, wohl aber Salzsäure bei 120° unter Bildung von Chlormethyl und Resorcinäther (?), $(C_6H_4OH)_2O$, Jodwasserstoff spaltet Jodmethyl ab.

Mit rauchender Salpetersäure entsteht daraus Trinitroorcin und Oxalsäure, während gewöhnliche Salpetersäure ein unbeständiges Nitrosoderivat geben soll. Bei der Kalischmelze des Homopterocarpins wird Phloroglucin und CO_2 gebildet.

Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Benzol, Toluol, Methan, Aethylen u. s. w.[1]).

Die das Santalin enthaltenden Farbhölzer finden zum Färben von Wolle und Baumwolle Verwendung, und zwar wird, da der Farbstoff selbst in Wasser schwer löslich ist, das geraspelte oder gemahlene Holz gebraucht. Das Santalin ist ein beizenziehender Farbstoff (obwohl es auch auf Wolle direct geht!), es wird besonders mit Chrom-, Thonerde- und Zinnoxydsalzen gefärbt und erzeugt damit bordeauxbraune bis blaurothe Nüancen. Doch ist seine Anwendung eine recht beschränkte, denn die mit ihm erzielten Färbungen sind sehr lichtunecht, und es werden diese Hölzer nur noch zum Nüanciren in Verbindung mit anderen Farbstoffen, wie Blauholz, Gelbholz, Indigo u. s. w. benutzt.

Anwendung auf Wolle.

Wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Santalins wird hier meistens die Methode des „Ansiedens" befolgt, d. h. die Wolle wird zunächst mit dem Farbholz angesotten und dann in der kochenden Lösung der Beize die Farbe entwickelt oder abgedunkelt.

Auf diese Weise erhält man mit 2 Proc. Kaliumbichromat volle bräunlichrothe (bordeaux) Töne, mit 10 Proc. Thonerdesulfat entstehen Färbungen, welche bei Anwendung von Camwood die tiefsten und blauesten, mit Barwood gelbere lebhaftere und mit Sandelholz die am meisten gelben Nüancen zeigen.

---

[1]) Man vergl. noch: Cazeneuve und Hugouneq, Ann. chim. [6] 17, 127, über Derivate des Pterocarpins und Homopterocarpins.

Mit Chlorzinn und Weinstein gebeizte Wolle giebt das schönste und blaueste Roth, auch hier aber erzeugt Sandelholz die gelben Töne. Auch Eisenbeize wird benutzt.

So werden in Verviers Tuche für die belgische Armee gefärbt, indem die Stücke mit Sandelholz angesotten, mit Ferrosulfat fixirt und dann mit Indigo in der Küpe überfärbt werden. Man erzielt auf diese Weise ein dunkles, röthliches Blau[1]).

Anwendung auf Baumwolle.

Die Anwendung des Sandelholzes zum Färben von Baumwolle ist sehr beschränkt oder kommt wohl gar nicht mehr in Betracht, die Farben sind sehr licht- und alkaliunecht. Mit zinnsaurem Natron gebeizte Baumwolle giebt eine Art von Türkischroth.

Sandelholz wird von den Schreinern zum Färben von Lacken gebraucht, ferner werden Räucherkerzen daraus angefertigt oder damit gefärbt, sowie auch Liqueure, Backwerk und kosmetische Tincturen.

Kamala.

Die Kamala, eine in ganz Ostindien (Vorder- und Hinterindien), sowie in Südchina zum Färben von Seide, ferner auch als Bandwurmmittel benutzte Droge stammt von der Pflanze Rottlera tinctoria oder Mallotus Phillipensis aus der Familie der Rotaceen. Die sternförmigen Haare und Drüsen, welche die bohnengroße Frucht der Rottlera bedecken, werden abgebürstet, das auf diese Weise gewonnene ziegelrothe, sandige Pulver, die Kamala, riecht in frischem Zustande angenehm aromatisch; es wird von kaltem Wasser nur schwierig benetzt und ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich.

Anderson[2]), der die Kamala zuerst untersuchte, fand in einer Sorte 3,49 Proc. Wasser, 78,19 Proc. harzartigen Farbstoff, 7,34 Proc. eiweißartige Substanzen, 7,14 Proc. Cellulose, 3,84 Proc. Asche und etwas flüchtiges Oel.

Nach Perkin wird Kamala sehr verfälscht, aus drei Handelsproducten erhielt er im Durchschnitt 52,5 Proc. Asche (Sand und rothe, eisenhaltige Erde) und 26,09 Proc. Harze und Farbstoff; aus zwei anderen Proben 46,4 Proc. und 56,4 Proc. Farbstoff u. s. w.

Rottlerin (Mallotoxin), $C_{33}H_{30}O_9$.

Anderson[3]) extrahirte im Jahre 1855 die Kamala mit Aether und fand, daß beim Concentriren der Lösung eine Substanz in gelben, seideglänzenden Krystallen sich ausschied. Er nannte dieselbe Rottlerin, sie besaß

[1]) E. Nölting, Privatmittheilung. — [2]) Anderson, Jahresber. 1855, S. 669. — [3]) Anderson, l. c.

nach seinen Analysen die Zusammensetzung $C_{22}H_{10}O_6$, die Eigenschaften des von ihm entdeckten Körpers stimmen genügend mit denjenigen des später untersuchten Kamalafarbstoffes überein, so daß kein Zweifel herrschen kann, daß Anderson schon das richtige Rottlerin in Händen hatte. Die gelbe Farbe dieser Krystalle rührt nach Perkin vermuthlich von der Verunreinigung mit einer kleinen Menge einer gelben Substanz her (Homorottlerin). Außerdem wurde von Anderson noch ein Wachs, $C_{40}H_{34}O_8$, und ein rothes Harz, $C_{60}H_{30}O_{14}$, bei 100° schmelzend, in der Kamala nachgewiesen.

Leube[1]) zog mittelst Aether aus der Kamala zwei Harze aus und trennte sie durch kalten Alkohol, leicht löslich war darin die Substanz $C_{15}H_{18}O_4$ vom Schmelzpunkt 80°, schwer löslich das Harz $C_8H_{12}O_5$, bei 191° schmelzend. Beide sind spröde, rothgelb und lösen sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe.

Oettingen[2]) konnte später ebenfalls keine krystallisirende Verbindung aus der Kamala erhalten.

Jawein[3]) giebt an, daß es ihm schon 1882 gelungen sei, aus der Droge einen krystallisirenden Körper abzuscheiden.

In neuester Zeit wurde die Untersuchung der Kamalaverbindungen von A. G. und H. W. Perkin[4]), sowie von Bartolotti[5]) in Angriff genommen.

Darstellung des Rottlerins (nach Perkin). Kamala, gut getrocknet, wird zunächst mit der sechsfachen Menge Schwefelkohlenstoff unter häufigem Schütteln ohne Erwärmen während 24 Stunden digerirt. Die dunkelrothe Lösung wird filtrirt, der Schwefelkohlenstoff größtentheils abdestillirt; der geringe braune Rückstand, der unter dem Mikroskop krystallinische Structur zeigt, besteht aus rohem Rottlerin und einer kleinen Menge einer gelben Substanz. Aus dem Filtrat davon scheidet sich nach einiger Zeit eine gelatinöse Masse aus, durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff wird daraus eine weitere Quantität rohes Rottlerin gewonnen. Die letzten Mutterlaugen geben, zur Syrupconsistenz eingedampft, eine rothe, harzige Masse, aus welcher vermittelst Holzgeist ein Wachs herausgewaschen wird. Aus dem methylalkoholischen Filtrat selbst erhielt man beim Verdunsten das Harz vom Schmelzpunkt 110°.

Der Rückstand von der Behandlung der Kamala mit kaltem Schwefelkohlenstoff wird nun mit dem gleichen Lösungsmittel eine Stunde lang ausgekocht, aus dem Filtrat werden sodann die Hauptmengen von rohem Rottlerin theils durch Stehenlassen, theils durch Concentriren gewonnen. Die letzten Mutterlaugen enthalten wiederum das Wachs und das Harz vom Schmelzpunkt 110°. Die heiße Extraction wird so oft wiederholt, so lange die Lösung noch gefärbt wird.

Das rohe Rottlerin wird zuerst zwei- bis dreimal aus Chloroform, dann noch einmal aus Toluol, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Das reine Rottlerin (in der ersten Abhandlung schlugen A. G. und W. H.

---

[1]) Leube, Jahresber. 1860, S. 562. — [2]) Oettingen, Differt., St. Petersburg 1862. — [3]) Jawein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 182. — [4]) A. G. und H. W. Perkin jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 3109. A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 63, 975; 67, 230. — [5]) Bartolotti, Gaz. chim. ital. 24 (I), 4.

Perkin vor, die Substanz „Mallotoxin“ zu nennen, von Mallotus Philippensis) bildet fleischfarbene, glänzende Platten (besonders schön aus Eisessig zu erhalten), es schmilzt bei 191 bis 192°. Jawein, der Kamala ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, beschreibt die Verbindung als ockergelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 200°.

Rottlerin ist sehr leicht in Aether löslich, aber nur wenig in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig, zum Umkrystallisiren benutzt man am besten Chloroform, Toluol oder Benzol.

Die Analyse des Rottlerins gab Zahlen, die genau auf die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ stimmten, zu der auch Jawein gelangte, doch muß dieselbe, wie aus der Analyse der Salze hervorgeht, verdreifacht werden, die Zusammensetzung des Rottlerins wird also durch die Formel $C_{33}H_{30}O_9$ ausgedrückt; es scheint eine einbasische Säure, $C_{32}H_{29}O_7COOH$, zu sein. Die Verbindung löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe, beim Kochen tritt jedoch eine Zersetzung ein; durch Eisenchlorid wird die Lösung in Alkohol braun gefärbt.

Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst Rottlerin mit orangerother Farbe, Wasser fällt eine gelatinöse, neue Substanz aus.

Salze des Rottlerins.

Natriumsalz, $C_{33}H_{29}O_9Na + H_2O$ (bei 110°). 5 g fein gepulvertes Rottlerin werden mit einer Lösung von 10 g Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser geschüttelt, nach Zusatz von 75 ccm Methylalkohol wird die klare, braune Lösung, wenn nöthig, rasch filtrirt und dann mit 100 ccm Wasser versetzt. Krystallisirt das Natriumsalz nicht rasch genug aus, so fügt man einen Krystall desselben der Lösung zu. Goldglänzende, orangebraune Blättchen, in kaltem Wasser ist es unlöslich, beim Kochen löst es sich unter Zersetzung, in Aether und in Alkohol ist es leicht löslich.

Kaliumsalz, $C_{33}H_{29}O_9K + H_2O$. Wird wie das Na-Salz dargestellt, gegen kochendes Wasser ist es etwas weniger empfindlich.

Barymsalz, $(C_{33}H_{29}O_9)_2Ba$ (bei 150°). Eine Lösung des Natriumsalzes in Methylalkohol wird vorsichtig mit Barymchlorid versetzt.

Röthlichbraunes, glänzendes Krystallpulver, verliert bei 150° 2 Mol. Krystallwasser. Es ist unlöslich in Wasser, wird beim Kochen damit nicht zersetzt; leicht in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aether.

Calciumsalz, $(C_{33}H_{29}O_9)_2Ca$, wird wie das Barymsalz dargestellt.

Strontiumsalz, $(C_{33}H_{29}O_9)_2Sr$, wird wie das Barymsalz dargestellt.

Bleisalz, $(C_{33}H_{29}O_9)_2Pb$. Fällt auf Zusatz von Bleiacetat zu einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes als orangegelber Niederschlag aus.

Silbersalz, $C_{33}H_{29}O_9Ag$. Wird dargestellt wie das Bleisalz. Canariengelbe, mikroskopische, warzige Klümpchen.

Einwirkung von Brom. Eine Schwefelkohlenstofflösung von Brom reagirt sofort mit Rottlerin unter Entwickelung von Bromwasserstoff.

Kali-Schmelze. 5 g Rottlerin wurden mit 50 g Kali und etwas

Wasser eine halbe Stunde lang erhitzt. Aus der in Wasser gelösten, mit Schwefelsäure versetzten Schmelze extrahirte Aether Benzoësäure und Essigsäure.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Soda lieferte Benzoësäure, Essigsäure und Benzaldehyd.

Einwirkung von heißer Natriumcarbonat-Lösung auf Rottlerin. 10 g fein gepulvertes Rottlerin wurden mit einer Lösung von 20 g Soda in 500 ccm Wasser langsam auf dem Sandbade erwärmt. Bei 60° bildet sich zunächst das Natriumsalz; wenn die Temperatur aber 90° erreicht, so verwandeln sich die Krystalle desselben in eine körnige Masse, die bald etwas klebrig wird. Sie wird filtrirt, gewaschen, mit Salzsäure zersetzt und mit Aether aufgenommen, beim Abdunsten des Lösungsmittels scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die aus Essigester unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Sie bildet granatrothe, feine, glänzende Nadeln; Perkin schlägt vor, den Körper Rottleron zu nennen, seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{29}H_{26}O_6$ ausgedrückt, doch ist dieselbe noch nicht als definitiv zu betrachten.

Rottleron ist leicht löslich in verdünnt-alkoholischen Alkalilaugen, in wässerigen Lösungen der Alkalien ist es unlöslich.

Einwirkung von Salpetersäure auf Rottlerin.

In gut gekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 wird fein gepulvertes Rottlerin so lange eingetragen, als es sich noch darin löst; wenn eine krystallinische Substanz sich auszuscheiden beginnt, wird mit dem gleichen Volumen Eisessig versetzt, die Krystalle werden rasch abgesogen, mit Eisessig gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Dieses erste Oxydationsproduct ist para-Nitrozimmtsäure vom Schmelzpunkt 282°.

Aus der alkoholischen Mutterlauge, die beim Umkrystallisiren dieser Säure gewonnen wird, kann durch Wasser eine leichter lösliche Säure ausgefällt werden, die bei 226° schmilzt. Es ist dies ortho-Nitrozimmtsäure, noch durch eine kleine Menge der para-Säure verunreinigt (Schmelzpunkt der reinen ortho-Säure 237°).

Die ursprüngliche, salpetersaure Lösung wurde in Wasser gegossen, und der gebildete Niederschlag mit Aether extrahirt; auf geeignete Weise konnte hier als drittes Product der Oxydation para-Nitrobenzaldehyd (neben Benzaldehyd) isolirt werden.

Wenn Rottlerin mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 erwärmt wird, so erhält man neben Oxalsäure para-Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 232°, sie ist zweifellos durch weitere Oxydation von zuerst gebildeter para-Nitrozimmtsäure entstanden und nicht durch directe Nitration von Benzoësäure. Ebenso dürften die Producte der Kalischmelze und der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd aus der Aufspaltung des Zimmtsäurerestes in der Kamala hervorgegangen sein.

Bartolotti[1]) oxydirte Rottlerin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Kälte; neben Oxalsäure entstand hierbei Benzoësäure.

Von demselben Forscher wurde gefunden, daß Rottlerin mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Rohr auf 210 bis 220° erhitzt ein angenehm riechendes Oel liefert, in einer Ausbeute von etwa 30 Proc. vom angewandten Material; es besteht aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus dem zwei Fractionen, 140 bis 150° und 230 bis 240°, isolirt wurden ($C_{10}H_{16}$ oder $C_{11}H_{18}$?).

Hexaacetylrottlerin, $C_{33}H_{24}O_9(C_2H_3O)_6$ (Perkin). Rottlerin wird einige Minuten mit Acetanhydrid gekocht. Der größte Theil des Anhydrids wird verjagt (im Oelbade), der Rückstand in Wasser gegossen und das gelbe, harzige Product durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt.

Gelbes, krystallinisches Pulver, es schmilzt bei 130 bis 135°. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Aether und Methylalkohol.

Hexabenzoylrottlerin, $C_{33}H_{24}O_9(C_7H_5O)_6$ (Bartolotti). Schüttelt man Rottlerin in Sodalösung mit Benzoylchlorid, so scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab, nach wiederholtem Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther bekommt man die Benzoylverbindung als gelbes Pulver. Sie ist in den gewöhnlichen Solventien sehr leicht löslich.

Phenylhydrazon des Rottlerins (Bartolotti). Rottlerin wird mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt; aus der ätherischen Lösung des Reactionsproductes fällt Petroläther einen flockigen Niederschlag.

Der Körper bildet ein in Alkohol sehr leicht lösliches, gelbes Pulver.

Isorottlerin[2]).

Der Rückstand von der Schwefelkohlenstoffextraction der Kamala wird mit Aether mehrmals ausgezogen, die Extracte werden auf ein kleines Volumen eingedunstet und mit Chloroform versetzt, worauf eine kleine Menge eines gelben Harzes gefällt wird. Aus dem Filtrat davon scheidet sich (nach dem Einengen) eine röthliche, sandige, krystallinische Masse ab. Dieses Isorottlerin stellt, aus Aether-Chloroform umkrystallisirt, lachsfarbene Tafeln vor, deren Schmelzpunkt bei 198 bis 199° liegt. Es ist nach der Formel $C_{12}H_{12}O_5$ (?) zusammengesetzt.

Der Körper ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig löslich in Aether und Cymol. In Aetzalkalien löst er sich schon in der Kälte, in Carbonaten beim Erwärmen, zu einer orangerothen Flüssigkeit, beim Kochen scheint er nicht zersetzt zu werden, wie Rottlerin.

Eisenchlorid färbt eine alkoholische Lösung von Isorottlerin schwarzbraun. Mit Salpetersäure wird (in der Wärme) para-Nitrobenzoësäure gebildet.

Homorottlerin.

Das zuerst aus der Kamala mit Schwefelkohlenstoff erhaltene rohe Rottlerin war mit einer gelben Substanz verunreinigt, die in Toluol sehr schwer

[1]) Bartolotti, Gaz. chim. ital. 24 (II), 480. — [2]) Perkin, l. c.

löslich ist und dadurch vom Rottlerin getrennt werden konnte. Aus Toluol umkrystallisirt, bildet der Körper schöne glänzende, hellgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 192 bis 193°. Er gleicht im Allgemeinen in seinem Verhalten sehr dem Rottlerin, ausgenommen daß er schwerer in Toluol, Chloroform und Eisessig löslich ist.

Aus den Analysen, welche die Formel $C_{33}H_{36}O_9$ ergaben, kann geschlossen werden, daß das Homorottlerin ein Reductionsproduct des Rottlerins vorstellt, da es 6 H mehr als jenes enthält.

Aus 1 kg Kamala wurden nur 0,1 g dieser Verbindung erhalten.

Bei der Extraction der Kamala mit Schwefelkohlenstoff wurde auch ein Wachs und ein rothes Harz gewonnen (s. oben).

Das Wachs, $C_{28}H_{54}O_2$, schmilzt bei 82°, es ist vielleicht unreiner Cerotinsäure-Cetylester.

Das dunkelrothe Harz, $C_{12}H_{12}O_3$ (oder $C_{36}H_{36}O_9$?), hat den Schmelzpunkt 110°. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform, mäßig in Eisessig und wenig löslich in Methylalkohol. Gegen Alkalien und Alkalicarbonate verhält es sich wie das Rottlerin, heiße Salpetersäure bildet damit para-Nitrobenzoësäure. Es ist vielleicht als Methylrottlerin aufzufassen.

Aus der Mutterlauge von der Darstellung des Isorottlerins konnte ferner noch ein gelbes Harz erhalten werden, das bei 150° schmilzt, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_4$. Es ist gegen Alkalien noch empfindlicher wie Rottlerin. Mit Salpetersäure entsteht daraus ebenfalls para-Nitrobenzoësäure.

Perkin hat in der Kamala auch noch die Anwesenheit einer kleinen Menge eines Zuckers nachgewiesen; vielleicht ist er in Form eines Glycosides darin enthalten.

Als Farbstoff wird Kamala nur zum Färben von Seide gebraucht, diese wird damit ohne Anwendung von Beizen schön und dauerhaft feurig orange gefärbt, und zwar geschieht dies in einem mittelst Soda bereiteten Auszuge. Perkin ist der Ansicht, daß zwar sehr wahrscheinlich das Rottlerin hier die Hauptrolle spielt, indessen dürften auf der Faser nicht Rottlerin selbst, sondern seine beim Behandeln mit Soda entstehenden Zersetzungsproducte, vornehmlich das Rottleron, fixirt werden.

Mit einer wässerig-alkoholischen Lösung von Rottlerin gelang es Perkin, auch gebeizte Baumwolle zu färben, und zwar wurde auf Eisenbeize ein Braunschwarz, auf Thon ein blasses Orangeroth, auf Eisen-Thon-Mischung ein braunes Orange erzeugt.

Waras.

Der Farbstoff Waras ist ein rothes, harziges Pulver, das aus den Samenhülsen der Flemingia congesta, einer strauchartigen Pflanze, besteht, welche in Wäldern und Dickichten in den wärmeren Theilen Indiens wächst. Auch in Afrika findet sie sich; sie wird in der Gegend von Harrar ge-

sammelt und von dort nach Arabien, besonders nach Yemen und Hadhramaut verschickt, sie wird daselbst als Farbstoff, Kosmeticum, und als specifisches Heilmittel gegen Erkältungen benutzt.

Waras, das zum Färben von Seide und Wolle gebraucht wird, hat, wie A. G. Perkin[1]) in seiner Untersuchung über diese Droge hervorhebt, in chemischer Beziehung sowohl als in Bezug auf sein tinctorielles Verhalten, viel Aehnlichkeit mit der Kamala.

Bestandtheile des Waras.

Waras wird zuerst im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, der Rückstand getrocknet und sodann drei Tage lang auf dieselbe Weise mit Chloroform behandelt.

Heiß mit $CHCl_3$ extrahirt, Flüssigkeit stehen gelassen:

- Rother Niederschlag, wird aus kochendem $CHCl_3$ umkrystallisirt.
  - Niederschlag: Harz vom Schmelzpunkt 162 bis 167° $C_{12}H_{12}O_3$.
  - Filtrat verdunstet, Rückstand aus $CHCl_3$ umkrystallisirt: Homoflemingin.
- Filtrat verdunstet, Rückstand aus Toluol umkrystallisirt: Flemingin.

Flemingin, $C_{12}H_{12}O_3$. Das Flemingin wird nach dem Umkrystallisiren aus Toluol, oder wenn nöthig, um es von einem rothen Harz zu befreien, aus Chloroform umkrystallisirt. Es stellt dann ein orangerothes, krystallinisches Pulver vor, aus sternförmigen Aggregaten von Nadeln bestehend, vom Schmelzpunkt 171 bis 172°. Es ist wenig löslich in Toluol und Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich, im Gegensatz zu Rottlerin, in kaltem Alkohol und in Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunschwarz gefärbt. Alkalien nehmen es in der Kälte mit tief orangerother Farbe auf. In Soda löst es sich beim Erwärmen, eine solche Lösung färbt Seide goldgelb, wie Rottlerin, das Färbevermögen des Flemingins ist aber ein bedeutend stärkeres.

Wird Flemingin mit Kali auf 160° erhitzt, so bilden sich Salicylsäure, Essigsäure und eine in gelben, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 182 bis 184° krystallisirende Säure, vielleicht ortho-Oxyzimmtsäure.

Das rothe Harz, $C_{12}H_{12}O_3$, zeigt, aus Toluol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 162 bis 167°; es bildet ein ziegelrothes Pulver und gleicht in seinem Verhalten gegen Alkalien und Alkalicarbonaten dem Flemingin, doch sind die damit erhaltenen Ausfärbungen stärker roth. Alkalischmelze gab Essigsäure und Salicylsäure.

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 73, 660.

Homoflemingin. Dies Product wurde nur in sehr kleiner Menge erhalten, es krystallisirt aus Toluol in feinen, gelben, bei 165 bis 166° schmelzenden Nadeln und hat anscheinend die gleiche Zusammensetzung wie Flemingin. Die Lösung in Alkalien und Carbonaten ist orangeroth, in Alkohol, worin es sich leicht löst, giebt Eisenchlorid eine schwarzbraune Färbung.

Die Schwefelkohlenstoffextractionsflüssigkeit setzt nach dem Erkalten zuerst noch etwas Flemingin ab, aus dem Filtrat davon gewinnt man beim Verdunsten ein Product, das aus einem Harz von niedrigem Schmelzpunkt und einem Wachs besteht.

Man löst in Alkali, entzieht der Lösung mit Aether das Wachs und fällt mit Säuren das Harz aus.

Es ist eine durchsichtige, spröde, tief braunrothe Masse, schmilzt unter 100°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, wenig in Schwefelkohlenstoff. Es löst sich in Alkalien mit braunrother Farbe. Bei der Kalischmelze entstanden Salicylsäure und Essigsäure.

Die färbenden Eigenschaften des Waras.

Waras wird zum Färben von Seide, ebenso wie Kamala, das heißt also in einer kochenden Sodalösung, angewendet. Es werden damit goldgelbe Töne erzielt, doch sind sie etwas dunkler, mehr orange, wie die mit Kamala erhältlichen, vor Allem ist das Färbevermögen des Waras ein bedeutend größeres.

Chikaroth.

Die Eingeborenen der Gegenden am Orinoco und Rio Meta (Brasilien) bereiten aus den Blättern der Bigonia Chica Humb., indem sie dieselben, mit Wasser übergossen, gähren lassen, ein Farbmaterial, das in blutrothen Kuchen unter dem Namen Carneru oder Vermillon americanum in den Handel kam. Boussingault[1]) hat dasselbe zuerst untersucht und daraus mit Weingeist einen rothen Farbstoff, das Chikaroth, extrahirt; O. L. Erdmann[2]) benutzte schwefelsäurehaltigen Alkohol zu diesem Zwecke, fällte die Lösung mit Ammoniumcarbonat, wusch mit Wasser und trocknete bei 100°. Das Chikaroth ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, ferner, mit braunrother Farbe, in Alkalien und Ammoniak.

Bei Luftabschluß mit Alkali und Glycose behandelt wird es, wie es scheint, reducirt, indem eine violette Lösung entsteht, die an der Luft sich rasch bräunt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht aus dem Chikaroth Anissäure (nach Erdmann) neben Oxalsäure, Pikrinsäure und Blausäure.

Nach Erdmann besäße der Farbstoff die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ (isomer mit der Anissäure).

---

[1]) Boussingault, Ann. chim. phys. [2] 27, 315. — [2]) O. L. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 31, 198.

Wougsky, Chinesische Gelbschoten.

In China werden die Früchte von Gardenia grandiflora, Rubiaceae, (Hoang-tschi) zum Gelb- und Grünfärben von Baumwolle benutzt, auch in Mischung mit Safflor u. s. w.

Der Farbstoff derselben ist früher von verschiedenen Chemikern untersucht worden (siehe Schützenberger-Schröder). Rochleder[1]) extrahirte aus den Gelbschoten einen rothen, amorphen Körper, den er für identisch hielt mit dem Crocin aus dem Safran.

Farbstoffe der Drosera Whittakeri.

Unter den vielen Drosera-Arten Australiens zeichnet sich Drosera Whittakeri, welche im Frühling massenhaft in der Nähe von Adelaïde wächst, durch hübsche weiße, an diejenigen des Sauerklees erinnernde Blüthen aus.

Die unterirdischen Knollen dieser Pflanze haben einen inneren Kern und eine äußere, aus verschiedenen Schichten bestehende Hülle; zwischen diesen Schichten findet sich ein rother Farbstoff.

Dieser Farbstoff ist von Rennie[2]) untersucht worden. Die Knollen wurden mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand mit Wasser vermischt. Nach einigem Stehen konnte die ausgeschiedene schwarzrothe Masse filtrirt werden. Behufs weiterer Reinigung wurde das Product der Sublimation unterworfen.

Das glänzend rothe Sublimat besteht aus zwei Verbindungen, die Trennung derselben beruht auf dem Umstande, daß die eine in Alkohol und in Eisessig schwer löslich ist. Aus einer Lösung des Gemisches in heißem Eisessig krystallisirt zuerst die schwerer lösliche Substanz in glänzenden, rothen Plättchen vom Schmelzpunkt 192 bis 193° aus.

Sie hat die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_5$, ist leicht löslich in Aether, weniger leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Alkalien und in Ammoniak löst sie sich mit tief violettrother Farbe, wird aber durch Säuren, ja schon durch Kohlensäure, wieder gefällt.

Oxydation des Körpers mit Chromsäure lieferte nur Essigsäure, mit Salpetersäure entstand Oxalsäure.

Bei der Reduction des Farbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung konnte ein in gelben Nadeln krystallisirendes, bei 215 bis 217° schmelzendes Reductionsproduct, $C_{11}H_{10}O_5$, erhalten werden. In alkoholischer, rascher in Alkalilösung, wird dasselbe beim Stehen zur ursprünglichen Verbindung zurückoxydirt.

Triacetylderivat. Kocht man den Farbstoff mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink, so entsteht ein Triacetylderivat, welches mit 1 Mol. Essig-

[1]) Rochleder u. Mayer, Journ. f. prakt. Chem. 74, 1. — [2]) E. H. Rennie, Journ. chem. soc. 51, 371; 63, 1083.

säure krystallisirt (gelbe Krystalle) und bei 137 bis 138° schmilzt. Beim Trocknen bei 100° entweicht die Essigsäure, der Körper zeigt dann den Schmelzpunkt 153 bis 154°.

Natriumverbindung, $C_{11}H_7O_5Na + 2H_2O$. Der Farbstoff löst sich beim Kochen mit Soda, nach dem Abkühlen fällt das Na-Salz in braunen, mikroskopischen Nädelchen aus. Das Krystallwasser entweicht bei 130°.

Fügt man zu einer Lösung der Natriumverbindung Aetznatron, so erhält man den Körper $C_{11}H_6O_5Na_2$, braune Nadeln mit grünem Reflex.

Calciumverbindung, $(C_{11}H_7O_5)_2Ca + 3H_2O$. Entsteht aus der Natriumverbindung mit Chlorcalcium. Dunkelbraun, krystallinisch.

Aus der eisessigsauren Mutterlauge der Verbindung $C_{11}H_8H_6$ wird durch Wasser der leichter lösliche Körper ausgefällt.

Der Niederschlag wird zunächst mit so viel mäßig verdünnter Essigsäure ausgekocht, daß etwa drei Viertel ungelöst bleiben, dieser Rest wird sodann aus Essigsäure umkrystallisirt.

Die Substanz bildet orangerothe Nadeln, welche bei 174 bis 175° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$ besitzen. Sie ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich wie die oben beschriebene, von Alkalien wird sie mit tief rother Farbe aufgenommen.

Diacetylderivat. Gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 109 bis 110°. Als die Verbindung $C_{11}H_8O_4$ mit Chromsäure in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff behandelt wurde, entstand eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 178°. Es scheint, daß sie den ursprünglichen Körper $C_{11}H_8O_4$ in ganz reinem Zustande vorstellt.

Was die Absorptionsspectren der beiden Verbindungen betrifft, so muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

Rennie ist der Ansicht, die schwerer lösliche Substanz $C_{11}H_8O_5$ sei ein Trioxymethylnaphtochinon, die experimentellen Ergebnisse seiner Arbeit bieten aber keine genügenden Anhaltspunkte für diese Auffassung.

Die Bestandtheile der Knolle von Drosera Whittakeri sollen auf Seide ein schönes Roth geben, nähere Angaben über das Färbevermögen derselben werden indessen nicht gemacht.

Catechu.

Catechu (Katechu, Cachou, Japan earth, ostindisch: Cataeba) ist das erhärtete Extract gewisser Pflanzen, das, in Folge seines Gehaltes an Catechin u. s. w., in der Färberei schon lange sehr geschätzt ist.

Man unterscheidet hauptsächlich zwei Sorten: Echten Catechu und Gambir Catechu.

Der echte Catechu wird aus den inneren Theilen des Holzes von Acacia Catechu (Mimosa Catechu), die zu der Familie der Leguminosen (Mimoseae) gehört, gewonnen. Der etwa 5,7 m hohe Baum mit den mimosenartigen Blättern wächst wild in Ostindien (Bengalen, Bombay, Mysore, auf den Inseln des Indischen Archipels); wenn der Stamm am saftreichsten ist,

wird er von Rinde und Splint befreit, zerschnitten und in irdenen Gefäßen mit Wasser ausgekocht.

Der Auszug wird zunächst über freiem Feuer, dann in flachen Gefäßen an der Sonne eingedunstet, bis er die gewünschte Consistenz angenommen hat. Die beste Catechu-Sorte ist der Bombay-Catechu, er kommt in ungleich großen und unregelmäßigen, meist quadratischen Stücken in den Handel, von etwa 35 bis 40 kg Gewicht, in Palmenblätter eingewickelt oder von diesen durchzogen. Die Stücke sind außen mattbraun, auf dem Bruch fettglänzend.

Eine andere Catechu-Sorte, der Bengal-Catechu, wird durch Auskochen der Areca- oder Betelnuß, der Frucht der Areca-Palme (Areca Catechu), Familie der Palmae (Ceroxylinae) dargestellt.

Der Gambir-Catechu (Gambeer, Würfel-Catechu) wird aus den Blättern und dünnen Zweigen von Uncaria-Gambir (Nauclea Gambir) und Uncaria acida mit Wasser ausgesotten. Es sind dies Sträucher, die zur Familie der Rubiaceen (Cinchonaceen) gehören und auf Sumatra, Malacca, Pulo-Pinang, Singapore und den Molukken verbreitet sind. Der Gambir-Catechu kommt in kleinen, viereckigen Stücken, in Würfeln von etwa 3 bis 4 cm Seitenlänge in den Handel, sie sind im Inneren hellgelb, nach außen braun, trocken und fest, aber leicht zerreiblich. Gewisse Sorten, welche fast weiß sind, werden so dargestellt, daß die jungen Triebe und Blätter fein zerschnitten einige Stunden mit Wasser zerrieben und gestampft werden, bis sich ein Niederschlag bildet; er wird sodann an der Sonne getrocknet. Solcher Gambir ist sehr reich an Catechin.

Catechu wurde nach Hamburg eingeführt:

Im Jahre 1885	. . . . .	3750 Tonnen
„ „ 1896	. . . . .	7200 „

Catechin.

Das Catechin (Catechusäure, Katechin), der wichtigste färbende Bestandtheil der Catechuarten (und des Kino?) wurde 1832 von Nees van Esenbeck[1]) entdeckt. Einige Zeit darauf wurde diese Substanz von Berzelius[2]) beschrieben, von ihm rührt auch eine gute Methode zu ihrer Darstellung her. Im Berzelius'schen Laboratorium untersuchte Svanberg[3]) 1837 das Catechin, das er Tanningensäure nannte, sehr sorgfältig, er machte darauf aufmerksam, daß auch Büchner[4]) dasselbe etwa gleichzeitig mit Nees van Esenbeck auffand, daß ferner Winkler[5]) sich mit seiner Reindarstellung beschäftigte.

Später veröffentlichte Wackenroder[6]) zwei Abhandlungen über Catechusäure, beschrieb genau die Eigenschaften derselben, führte zahlreiche Analysen aus und studirte zuerst die bei der trockenen Destillation entstehenden Zersetzungs-

[1]) Nees van Esenbeck, Ann. Pharm. 1, 243. — [2]) Berzelius, Jahresber. 14, 235 (Deutsche Uebersetzung). — [3]) Svanberg, Ann. Pharm. 24, 215. — [4]) Büchner, Büchner's Repert. 46, 325. — [5]) Winkler, ibid. 59, 39. — [6]) Wackenroder, Ann. Pharm. 31, 72; 37, 306.

producte; bei dieser Gelegenheit wurde das Brenzcatechin entdeckt. Im gleichen Jahre wie die zweite Wackenroder'sche Arbeit erschienen die Abhandlungen von Zwenger[1]) und von Hagen[2]) über Catechin.

Die Reindarstellung des Catechins aus Catechu beruht auf dem Umstande, daß durch kaltes Wasser nur die Gerbsäuren, Gummiarten u. s. w. entfernt werden, Catechin selbst aber darin sehr schwer löslich ist. Ob man Bombay- oder Gambir-Catechu benutzt (oder Kino?), scheint gleichgültig zu sein, doch sind die Ausbeuten um so besser, je heller und weißer das Material ist.

Cazeneuve[3]) und später Gautier[4]) haben aus Mahagoniholz eine krystallisirende Substanz isolirt, die sie als identisch mit Catechu-Catechin erklären.

Catechu wird, mit der acht- bis zehnfachen Menge kalten Wassers angerührt, einige Tage stehen gelassen, nach dem Abfiltriren wird noch so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis dieses nur wenig gefärbt abläuft. Das zurückbleibende rohe Catechin wird dann aus heißem Wasser umkrystallisirt.

Nach Berzelius kann durch vorgängiges Ausziehen der Gerbsäure mit kaltem Wasser und Auskochen des Rückstandes die Catechusäure ebenfalls gewonnen werden, wenn man die kochende Lösung mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als noch ein gefärbter Niederschlag entsteht. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird heiß mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies und Erkalten des Filtrates fällt aus diesem ziemlich weiße Catechusäure aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur rein weiß erhalten werden kann.

Man kann auch nach Neubauer[5]) Bombay-Catechu mit Aether im Deplacirungsapparate ausziehen, aus der Lösung den Aether größtentheils durch Destillation, den Rest aber unter der Luftpumpe entfernen, den Rückstand mit Wasser übergießen und im Wasserbade bis zur Lösung erwärmen, sodann von den nicht gelösten, darin suspendirten Stoffen (Quercetin und Catechinroth) durch heiße Filtration trennen und in einer verschlossenen Flasche zur Krystallisation stellen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Fließpapier abgepreßt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wodurch sie weiß und seideglänzend erhalten werden können.

Etti[6]) löst den Catechu in kochendem Wasser auf, läßt das Catechin in der Kälte auskrystallisiren und reinigt das Product durch Lösen in sehr verdünntem Weingeist, Ausziehen mit Aether und Digeriren des Aetherrückstandes mit kaltem Wasser. Das Catechin, das nun schon fast ganz rein erhalten wird, kann dann durch Auflösen in heißem Wasser vom beigemengten Quercetin, dessen Anwesenheit im Catechu von Loewe zuerst nachgewiesen worden ist, befreit werden.

---

[1]) Zwenger, Ann. Pharm. 37, 320. — [2]) Hagen, ibid. 37, 336. — [3]) Cazeneuve, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 828. — [4]) Gautier, Bull. soc. chim. de Paris 30, 568. — [5]) Neubauer, Ann. Chem. Pharm. 96, 337. — [6]) Etti, ibid. 186, 327.

Loewe[1]) verfährt folgendermaßen: Das durch Waschen von Catechu mit kaltem Wasser erhaltene Rohcatechin wird nach dem Abpressen und Trocknen in viel heißem Essigäther gelöst und nach zwölfstündigem Stehen von klebrigen Verunreinigungen abfiltrirt. Der Essigäther wird sodann abdestillirt und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisirt. Auch von Liebermann und Tauchert wird diese Methode als praktisch empfohlen.

Das Catechin besteht aus weißen, äußerst feinen Nadeln, wahrscheinlich klinorhombischen Prismen, die Seideglanz haben. Es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, löst sich in 2 bis 3 Thln. kochenden Wassers zu einer schwach sauren, etwas zusammenziehend schmeckenden Flüssigkeit, während es von Wasser von gewöhnlicher Temperatur beinahe 1200 Thle. zur Lösung bedarf. Von kaltem Alkohol braucht es dazu 5 bis 6, von kochendem 2 bis 3 Thle., von kaltem Aether 120, von heißem 7 bis 8 Thle.

Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Catechins liegt bei 217°. Eisenchlorid färbt die Lösung in heißem Wasser je nach ihrer Concentration grün bis schwarzgrün. Es löst sich in Aetzalkalien und Alkalicarbonaten, in letzteren allerdings ohne Kohlensäureentwickelung, die Lösungen werden an der Luft rasch roth, wobei das Catechin unter Oxydation verschiedene Umwandlungen erleidet. Die wässerige Lösung reducirt beim Kochen die Edelmetallsalze.

Wohl kaum ist eine Substanz so oft und mit so verschiedenen Ergebnissen analysirt worden. Es dreht sich hier alles um die Frage, wie viel Krystallwasser das Catechin enthält und wie sich der Wasserverlust bei den verschiedenen Trocknungsarten stellt, eine Frage, die von den verschiedenen Forschern sehr von einander abweichende Beantwortungen erhalten hat[2]).

Svanberg . . . $C_{15}H_{12}O_6$, lufttrocken,
Zwenger . . . $C_{18}H_{10}O_8$, bei 100° getrocknet,
Hagen . . . . $C_{16}H_8O_8 + 2H_2O$, lufttrocken,
" . . . . $C_{16}H_8O_8$, geschmolzen,
Delffs[3]) . . . $C_{16}H_{18}O_8 + H_2O$, im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet,
Neubauer . . . $C_{17}H_{12}O_{10}$, lufttrocken,
" . . . $C_{17}H_8O_7$, bei 100° getrocknet,
Kraut und van Delden[4]) $C_{12}H_{12}O_5$, bei 100° getrocknet,
$C_{12}H_{12}O_5 + 2H_2O$, über H_2SO_4 getrocknet,
Hlasiwetz[5]) . . $C_{19}H_{18}O_8$,
Etti[6]) . . . . $C_{19}H_{18}O_8$, über H_2SO_4 oder bei 90° getrocknet,
Schützenberger[7]) $C_{22}H_{22}O_9$,
Loewe . . . . $C_{15}H_{16}O_8$, lufttrocken,
" . . . . $C_{15}H_{14}O_7$, bei 100° getrocknet,

---

[1]) Loewe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 113. — [2]) Eine Zusammenstellung der älteren Analysen giebt Strecker, Ann. Chem. Pharm. 118, 285. — [3]) Delffs, Pharm. Centralbl. 1846, S. 604. — [4]) Kraut und van Delden, Ann. Chem. Pharm. 128, 285. — [5]) Hlasiwetz, ibid. 134, 118. — [6]) Etti, ibid. 186, 327. — [7]) Schützenberger und Rack, Bull. soc. chim. de Paris 4, 5.

Liebermann und Tauchert[1] $\begin{cases} C_{21}H_{20}O_9, \text{ bei 110 bis } 115^0 \text{ getrocknet,} \\ C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O, \text{ aus Wasser krystallisirt,} \end{cases}$
Etti[2] . . . . $C_{18}H_{18}O_8$, über H_2SO_4 getrocknet.

Man wird also vorläufig für Catechin zwischen den Formeln $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$ und $C_{18}H_{18}O_8$ zu wählen haben, doch dürfte die Formel von Liebermann und Tauchert zunächst angenommen werden, da sie durch Analysen von Acetyl- und Benzoylderivaten bestätigt wird.

Einwirkung von Alkalien, Wasser und Säuren auf Catechin.

Das Verhalten des Catechins gegen schmelzendes Kali ist von Hlasiwetz[3]) untersucht worden, die Ausführung des Versuches geschah wie beim Maclurin. Es entstanden dabei Phloroglucin und Protocatechusäure, so daß der Vorgang nach der Gleichung:

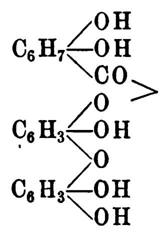
$$\underset{\text{Catechin n. Hlasiwetz}}{C_{19}H_{18}O_8} + O_2 = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Phloroglucin}}{2\,C_6H_6O_3}$$

von Hlasiwetz aufgefaßt wird. Ebenso erhielt er aus Kino reichliche Mengen von Phloroglucin.

Etti[4]) wiederholte den Hlasiwetz'schen Versuch mit demselben Resultate und kommt in Folge dessen zu der Gleichung:

$$C_{19}H_{18}O_8 + 2H_2O = C_7H_6O_4 + 2C_6H_6O_3 + 2H_2$$

und zu einer Constitutionsformel für das Catechin:



als einer Verbindung einer Tetrahydroprotocatechusäure mit einem Diphloroglucin.

Etti ließ ferner auch heiße, verdünnte Kalilauge auf Catechin einwirken, beim Einengen der tief braunschwarzen Lösung schied sich ein schwarzbrauner Körper ab von der Zusammensetzung $C_{33}H_{26}O_5$, den er darauf hin für das unhydrirte (dehydrirte) erste Catechinanhydrid hielt.

Später[5]) fand Etti, daß bei sehr vorsichtigem Schmelzen mit Kali zunächst nur Brenzcatechin und Phloroglucin entstehen und erst bei stärkerer Einwirkung Protocatechusäure gebildet wird, vielleicht in Folge secundärer Processe.

---

[1]) Liebermann und Tauchert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 694. — [2]) Etti, Monatsh. f. Chem. 2, 547. — [3]) Hlasiwetz, l. c. — [4]) Etti, Ann. Chem. 186, 331. — [5]) Etti, Monatsh. f. Chem. 2, 547.

Schon Svanberg[1]) behandelte übrigens Catechin mit Aetzkalilösung, indem er es mehrere Tage mit einer solchen erwärmte, dann mit Essigsäure neutralisirte, beinahe bis zur Trockne eindampfte, das Kaliumacetat mit Weingeist entfernte und so schließlich das Salz einer Säure erhielt, welche, mit Salzsäure in Freiheit gesetzt, eine schwarze Masse vorstellte, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Diese „Japonsäure" genannte Verbindung besaß die Formel $C_{12}H_8O_4 + H_2O$. Als er aber eine Lösung von Catechin in Kaliumcarbonat freiwillig eintrocknen ließ, bekam er die „Rubinsäure" (sie giebt ein rubinrothes Kaliumsalz), $C_{18}H_{12}O_9$, die an der Luft bald in Japonsäure übergeht.

Etti hält diese Substanzen für Catechinmonoanhydrid, denn er bekam dieselben gleichfalls beim Kochen von Catechin mit Sodalösung.

Auch durch Kochen mit Wasser an der Luft wird Catechin erheblich verändert, worauf Wackenroder zuerst aufmerksam machte; Neubauer kochte drei Stunden mit Wasser, dampfte ein und erhielt einen braunen Rückstand, dessen wässerige Lösung sofort energisch eine klare Leimlösung fällte, was, wie Svanberg schon zeigte, Catechin nicht thut. Doch ist die Zersetzung des Catechins auch nach tagelangem Kochen nie eine vollständige. Neubauer kochte ferner Catechin drei bis vier Stunden mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler, in der Absicht, dadurch eine Spaltung zu Zucker und Gerbsäure zu bewirken, für den Fall, daß Catechin ein Glycosid wäre. Er konnte die vollständige Abwesenheit von Zucker nachweisen, erhielt aber als Hauptproduct bei dieser Reaction einen zimmtfarbenen, in Wasser, Aether und Alkalien unlöslichen Körper („drittes Anhydrid" von Etti).

Ohne von den Arbeiten Neubauer's Kenntniß zu haben, hat auch Sacc[2]) denselben Versuch mit verdünnter Schwefelsäure und Catechin ausgeführt und dabei Traubenzucker gefunden, eine Beobachtung, welche jedenfalls unrichtig ist.

Kraut und van Delden leiteten in die siedende alkoholische Lösung von Catechin gleichzeitig Wasserstoff und Salzsäuregas ein, nach ein bis zwei Stunden entstand ein brauner Brei. Diese Verbindung wurde „Catechuretin" genannt („viertes Anhydrid" von Etti); bei 100° getrocknet bildet es ein dunkelrothes Pulver, unlöslich in Alkohol, Aether, Wasser und Kalilauge.

Erhitzt man Catechin mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) im Rohr, so erhält man nach Etti neben viel rothem „Anhydrid" nur Phloroglucin und Brenzcatechin.

Dagegen entsteht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 160 bis 180° nur das rothe „vierte Anhydrid" (Catechuretin), mit verdünnter Salzsäure unter den gleichen Bedingungen auch etwas Brenzcatechin.

Trockene Destillation des Catechins. Wackenroder entdeckte, als er Catechin destillirte, das Brenzcatechin (= „Brenzcatechinsäure"), gleichzeitig mit ihm wurde dies Product auch von Zwenger auf demselben Wege aufgefunden und von dem Letzteren zuerst genau analysirt und beschrieben.

---

[1]) Svanberg, l. c. — [2]) Sacc, Compt. rend. 53, 1102.

A. Miller [1]) destillirte im Ganzen 10 kg Catechu aus kupfernen Retorten, hierbei wurde erhalten: 1. Essigsäure, 2. Phenol, 3. als Hauptproduct Brenzcatechin.

Destillation mit Zinkstaub. Wurde von Etti ausgeführt, ergab nur kleine Mengen Benzol.

Oxydationsproducte. Zu den Oxydationsproducten des Catechins sind zunächst die braunen Substanzen zu rechnen, die durch Einwirkung von Wasser und Alkalien an der Luft entstehen.

Schützenberger und Rack [2]) behandelten eine Lösung von Catechin in Essigsäureanhydrid mit Baryumsuperoxyd und erhielten ein weißes, in Wasser und Eisessig unlösliches Pulver, $C_{21}H_{20}O_{10}$, es schmolz einige Grade über 100°.

Dieselben Forscher stellten durch Kochen von Catechin mit Kaliumbichromatlösung ein hellbraunes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver dar, das die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O_{10}$ haben soll.

Reductionsproduct. Schützenberger und Rack kochten Catechin mit Wasser und Phosphortrijodid, dabei fiel nach einiger Zeit eine gelbe, elastisch-körnige Masse aus, die in Alkohol, Aether, Wasser und Eisessig unlöslich war. Zusammensetzung: $C_{22}H_{22}O_8$.

Anhydride des Catechins (Etti, Ann. Chem. **186**, 332). Erstes Anhydrid, $C_{21}H_{18}O_8$ (?). Das Catechinroth (Catechugerbsäure), das beim Digeriren von Catechu mit Wasser von diesem gelöst wird, soll das erste Anhydrid des Catechins vorstellen, es kann aus dem Filtrat vom Catechin mit Essigäther ausgeschüttelt werden. Ferner ist das von Loewe [3]) durch Erhitzen von Catechin mit Wasser im Rohr auf 110°, sowie das durch Kochen von Catechin mit Alkalien, kohlensauren Alkalien, Erden und Bleihydroxyd erhaltene Product identisch mit Catechinroth.

Es stellt ein in Essigäther und Alkohol leicht lösliches, in Aether unlösliches, röthlichbraunes Pulver dar. Frisch gefällt ist der Körper in Wasser ziemlich leicht löslich, eine solche Lösung fällt Leim- und Eiweißlösung.

Loewe hat Salze dieser Catechugerbsäure dargestellt und analysirt. Das Bleisalz ist ein gelblichweißes, an der Luft bald braun werdendes Pulver: $C_{15}H_{12}O_6PbO$.

Das Calcium- und das Baryumsalz sind in Wasser unlöslich.

Zweites Anhydrid, $C_{38}H_{32}O_{14} = \underset{\text{Catechin}}{2\,C_{19}H_{18}O_8} - 2\,H_2O = C_{38}H_{32}O_{14}$.

Wird aus dem ersten Anhydrid durch Erhitzen desselben auf 162° oder durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 24) dargestellt. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ist wie das des ersten Anhydrides.

Drittes Anhydrid, $C_{38}H_{30}O_{13} = 2\,C_{19}H_{18}O_8 - 3\,H_2O = C_{38}H_{30}O_{13}$. Dies ist der von Neubauer beim Kochen von Catechin mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Körper.

---

[1]) A. Miller, Ann. Chem. 220, 115. — [2]) Schützenberger und Rack, Bull. soc. chim. de Paris 4, 8. — [3]) Loewe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, 185.

Viertes Anhydrid, $C_{38}H_{28}O_{12} = 2\,C_{19}H_{18}O_8 - 4\,H_2O = C_{38}H_{28}O_{12}$. Ist die von Kraut und van Delden beim Kochen von Catechin mit Alkohol unter Einleiten von Salzsäure, sowie die von Etti durch Erhitzen von Catechin mit concentrirter Salzsäure im Rohr dargestellte Verbindung Catechuretin.

In einer späteren Untersuchung kommt Etti noch einmal auf die Formel des Catechins und seiner Anhydride zurück [1]). Das Catechin aus Würfel-Gambircatechu oder aus Pegucatechu hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_8$, während er das früher von ihm untersuchte und als $C_{19}H_{18}O_8$ beschriebene für ein Methylderivat (?) ansieht. Beim Erwärmen auf 150 bis 160° verliert Catechin 2 Mol. H_2O und bildet das Anhydrid $C_{36}H_{34}O_{15}$, das identisch mit der Catechugerbsäure sein soll (mit der früher beschriebenen Verbindung $C_{21}H_{18}O_8$).

Bei 170 bis 180° verliert dieses Anhydrid wieder 1 Mol. H_2O, ebenso, wenn es mit concentrirter Salzsäure gekocht wird, und man erhält nun das Anhydrid $C_{36}H_{32}O_{14}$.

Schließlich schmilzt diese Substanz bei 190 bis 200° unter Verlust eines weiteren Moleküls Wasser, es entsteht dann das gleiche Anhydrid, welches man auch durch Kochen von Catechin mit verdünnter Schwefelsäure erhält: $C_{36}H_{30}O_{13}$ [2]) (das früher erwähnte „dritte Anhydrid" von Neubauer).

Diacetylcatechin [3]), $C_{21}H_{18}O_9(C_2H_3O)_2$. Man kocht entwässertes Catechin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde lang, fällt mit Wasser und trocknet auf Thonplatten. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich die Verbindung bei langsamem Verdunsten in schönen Nadeln oder Säulen ab. Sie schmilzt bei 129 bis 131°, ist in allen nichtwässerigen Lösungsmitteln leicht, in Ligroïn unlöslich. Eisenchlorid giebt keine Färbung, in Alkalien ist der Körper unlöslich. Er ist sehr beständig gegen Salpetersäure.

Dichloracetylcatechin [3]), $C_{21}H_{16}O_9Cl_2(C_2H_3O)_2$. In eine Eisessiglösung von Diacetylcatechin wird Chlor im Ueberschuß eingeleitet. Nach 24 Stunden wird mit Wasser gefällt. Seideglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol), Schmelzpunkt 169°. Die Substanz löst sich schwer in Aether, leicht in Alkohol und Essigäther.

Monobromacetylcatechin [3]), $C_{21}H_{17}O_9Br(C_2H_3O)_2$. Es werden 3 Thle. Acetylcatechin in Eisessig gelöst und mit 1 Thl. Brom versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird in Wasser gegossen. Schneeweiße, asbestähnliche Nadeln vom Schmelzpunkt 120°. Mit verdünntem Alkali gekocht, färbt sich die Lösung schön blutroth (Oxycatechin?).

Dibenzoylcatechin [4]), $C_{21}H_{18}O_9(C_7H_5O)_2$. Entsteht neben Dibenzoylcatechuretin beim Kochen von Catechin mit Benzoylchlorid, nur das Dibenzoylcatechin ist in kochendem Alkohol löslich. Braune Flocken.

Dibenzoylcatechuretin [4]), $C_{35}H_{24}O_9$ (?). Braun, in Alkohol unlöslich.

---

[1]) Etti, Monatsh. f. Chem. 2, 548. — [2]) Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, daß den aus den Analysen dieser durchweg amorphen, braunen Substanzen herausgerechneten Formeln der „Catechinanhydride" keine große Bedeutung zugelegt werden kann. — [3]) Liebermann und Tauchert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 695. — [4]) Schützenberger und Rack, l. c.

Bromcatechuretin[1]), $C_{21}H_9O_7Br$ (?). In Wasser vertheiltes Catechin wird so lange mit Bromwasser versetzt, als die Farbe des Broms noch verschwindet. Röthlich gelbbraunes Pulver, unlöslich in kochendem Wasser.

Catechinazobenzol[2]), $C_{18}H_{16}O_8(N_2C_6H_5)_2$. Schon Weselsky[3]) beobachtete, daß beim Versetzen einer wässerigen Catechinlösung mit Toluidinnitrat und Kaliumnitrit sich ein rother Niederschlag bildete.

Etti leitete in eine wässerige Lösung, welche 2 Mol. salzsaures Anilin und Salzsäure enthielt, gasförmige salpetrige Säure, bis Jodkaliumstärkepapier gefärbt wurde, goß das gebildete Diazobenzolchlorid in eine verdünnte alkoholische Lösung von Catechin und filtrirte den rothen Niederschlag nach zwölf Stunden ab. Läßt man die alkoholische Lösung desselben verdunsten, so werden dunkel rothbraune Krystalle erhalten.

Die Verbindung, der (nach Analogie des von Weselsky und Benedikt dargestellten Phloroglucinazobenzols) die Constitution:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N{=}N \\ C_6H_5 . N{=}N \end{matrix} > C_{18}H_{16}O_8$$

von ihren Entdeckern zuertheilt wird, ist in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich und färbt Seide bräunlichgelb.

Catechugerbsäure.

Ueber Catechugerbsäure, den mit kaltem Wasser ausziehbaren Bestandtheil der Catechuarten, liegen einige Untersuchungen vor, doch haben diese nur wenig Positives ergeben.

Berzelius hat darüber gearbeitet, indessen war damals das Catechin noch nicht bekannt, so daß dieser Körper seiner Gerbsäure jedenfalls in beträchtlicher Quantität beigemengt war.

Später beschäftigte sich Neubauer[4]) mit diesem Gegenstande. Er schüttelte den ätherischen Extract vom Catechu mit Wasser, dasselbe nahm die Gerbsäure auf, die er darauf durch Ueberführung in das Bleisalz reinigte. Er beschreibt die Säure als eine amorphe, pulverige, in Wasser, Aether und Alkohol lösliche Masse. Die wässerige Lösung fällt Leimlösung und erzeugt mit Eisenchlorid einen dunkelgrünen Niederschlag.

Etti hält, wie oben gezeigt, die ersten Anhydride des Catechins für identisch mit Catechugerbsäure.

Anwendung von Catechu.

Catechu findet eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Baumwollfärberei und besonders im Baumwolldruck zur Erzeugung von Braun, Oliv, Grau und Schwarz. Die Färbungen zeichnen sich aus durch Echtheit gegen Licht, Seife, Alkalien und Säuren, ja sogar gegen Chlorkalk.

Das Catechin geht durch Oxydation an der Luft, in wässeriger Lösung

[1]) Kraut und van Delden, l. c. — [2]) Etti, l. c. — [3]) Weselsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 217. — [4]) Neubauer, l. c.

beim Erwärmen oder auch durch Oxydationsmittel sehr leicht in braune, unlösliche Substanzen über (Etti's Anhydride, Japonsäure ?); da diese Oxydation auf der Faser selbst ausgeführt wird, sind die Färbungen äußerst beständig.

Eine solche Oxydation kann ausgeführt werden:

1. durch Hängen des Zeuges an der Luft,

2. durch Dämpfen, und man begünstigt dieselbe durch Hinzufügen oxydirender Mittel, besonders durch Kaliumbichromat (1832 in der Fabrik von Gebrüder Köchlin in Mülhausen i. E. eingeführt). Ob bei der Anwendung der Bichromate sich ein Catechinchromoxydlack bildet, oder ob nur eine mechanische Vermischung mit dem Oxyd stattfindet, ist noch nicht sicher.

Die Baumwolle wird zunächst mit 10 bis 20 Proc. Catechu enthaltenden Lösungen auf 80 bis 100° erwärmt, es können hier durch längeres oder kürzeres Liegenlassen allerlei dunklere und hellere Nüancen erzielt werden, dann wird durch ein 60° warmes Bichromatbad passirt (1 bis 2 g pro Liter). Oder Catechu wird aufgedruckt (mit Gummi verdickt), für dunkle Nüancen gedämpft und dann mit Bichromat behandelt.

Beizen werden nur dann benutzt, wenn durch Zusatz von Blauholz, Gelbholz, Alizarin u. s. w. nüancirt werden soll, was sehr häufig der Fall ist, diese Beizen können vor oder nach dem Kaliumbichromat angewendet werden.

Auch Kupfersalze werden zur Befestigung von Catechu auf der Baumwolle und zwar hauptsächlich bei Gegenwart von Salmiak für Dampf- und Applicationsfarben viel benutzt, zum Färben auch zusammen mit Bichromat; die Cuprisalze können durch Schwefelkupfer ersetzt werden.

Catechuschwarz erhält man, wenn man die mit Catechu stark imprägnirte Baumwolle mit Ferrisulfat behandelt, mit Blauholz färbt und dann noch durch Bichromat passiren läßt.

Auf Einzelheiten kann hier in Anbetracht der außerordentlich mannigfaltigen Verwendung von Catechu für Baumwollfärberei und -druck nicht eingegangen werden.

In der Seidenfärberei wird Catechu viel zum Beschweren der Seide beim Schwarzfärben zusammen mit Ferrisalzen gebraucht. Es scheint, daß die Catechugerbsäure für diesen Zweck hauptsächlich in Betracht kommt, auch werden für die Seidenfärberei andere Catechusorten benutzt als für Baumwolle.

Mit Catechu werden auch vorzügliche Beizen für Schreiner angefertigt.

Kino.

Dem Catechin sehr ähnlich in seinem ganzen Verhalten ist der Kino oder Kinogummi, der auch in der Färberei und Druckerei eine ganz analoge Verwendung findet. Der Kino ist der verdickte Saft von Pterocarpus Marsupium (Mart) aus der Familie der Dalbergieae (Papilionaceen), er wird hauptsächlich an der Malabarküste durch Einschnitte in die Rinde des Baumes gewonnen. Er kommt in kleinen, glänzenden, braun- bis schwarzrothen Stücken in den Handel.

Der australische Kino wird aus dem Safte von Eucalyptusarten dargestellt.

In der älteren Literatur findet sich angegeben, der Kino enthalte, was ja auch nicht unwahrscheinlich ist, Catechin [1]), jedoch liegen darüber keine genaueren Mittheilungen vor.

Eisfeld [2]) will aus malabrischem Kino Brenzcatechin mit Aether extrahirt und auch bei der trockenen Destillation desselben erhalten haben, Hlasiwetz [3]) stellte aus Kino durch Schmelzen mit Kali große Mengen Phloroglucin dar, Stenhouse [4]) auf dieselbe Weise Protocatechusäure.

Etti [5]) isolirte aus Malabarkino mittelst Salzsäure zwei Körper, das farblose krystallisirende Kinoïn und das amorphe Kinoroth.

Trägt man in kochende, verdünnte Salzsäure (1 : 5) die Hälfte ihres Gewichtes Kino ein, so scheidet sich das Kinoroth als weiche, nach dem Erkalten fest werdende Masse aus, während Kinoïn in Lösung bleibt.

Das Kinoroth wird nochmals mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Lösungen werden mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man das Kinoïn noch mit etwas Kinoroth verunreinigt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser wird es davon befreit.

Das Kinoïn bildet farblose Nadeln oder Prismen, es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Aether. Seine wässerige Lösung ist luftbeständig, fällt Leimlösung nicht und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Es hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_6$ [6]).

Das Kinoïn geht beim Trocknen auf 120° in ein amorphes, rothes Anhydrid über. Dasselbe ist in Wasser schwerer löslich, die Lösung fällt Leim. Die Analyse ergab die Formel $C_{28}H_{22}O_{11} = 2\,C_{14}H_{12}O_6 - H_2O$. Mit diesem Anhydrid ist das Kinoroth identisch. Wenn Kinoïn im Rohr mit Salzsäure vier Stunden auf 120 bis 130° erhitzt wird, so entstehen: Chlormethyl, Brenzcatechin und Gallussäure.

Kinoroth. Das Kinoroth bildet den Hauptbestandtheil des Kino; es ist in heißer, verdünnter Salzsäure nicht löslich (Trennung vom Kinoïn) und kann auch aus Kinoïn durch Erwärmen auf 120° erhalten werden. Es ist ein rothes, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches Harz von der Zusammensetzung $C_{28}H_{22}O_{11}$ (?). Es ist löslich in Alkalien, fällt Leimlösung und wird durch Eisenchlorid schmutziggrün gefärbt. Bei 160 bis 170° verliert es Wasser und geht in ein Anhydrid über (zweites Anhydrid des Kinoïns): $C_{28}H_{20}O_{10}$ (?).

Trockene Destillation des Kinoroths liefert etwas Phenol, Brenzcatechin und Anisol oder Guajakol.

Henry G. Smith [7]) macht einige Mittheilungen über das Kino der australischen Eucalyptusarten. Heißes Wasser entzieht ihm zwei Substanzen, das Eudosmin (noch nicht untersucht) und das Aromadendrin.

---

[1]) J. B. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 134, 118. — [2]) Eisfeld, ibid. 92, 102. — [3]) Hlasiwetz, ibid. 134, 122. — [4]) Stenhouse, ibid. 177, 187. — [5]) Etti, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1879. — [6]) Die gefundenen Analysenzahlen stimmen fast genau auf die Catechinformel von Liebermann und Tauchert. — [7]) Henry G. Smith, Chem. Centralbl. 1897 [I], S. 170.

Das letztere wird aus dem Kino auch mit Aether extrahirt. Es hat die Zusammensetzung (aus Aether umkrystallisirt) $C_{29}H_{26}O_7 + 3H_2O$. Wird es über seinen, bei 216° liegenden, Schmelzpunkt erhitzt, so geht es in einen in Wasser sehr schwer löslichen Körper über, der Baumwolle schön gelb färbt. Diese Substanz wird deswegen Kinogelb benannt. Das reine Aromadendrin färbt bei der Behandlung mit Kupfersulfat und Kaliumbichromat Baumwolle nicht, Kinogelb aber verhält sich hierbei ganz wie Catechin.

Farbstoff der Purpurschnecken. Purpur der Alten.

Der vornehmste, kostbarste und schönste Farbstoff der Alten war der aus dem Safte gewisser Schalthiere bereitete Purpur, der den Gewändern eine rothviolette Farbe verlieh. Ein Purpurmantel war das charakteristische Abzeichen der Könige und der höchsten Beamten des Staates (Purpurati der Römer, Purpurmantel der Cardinäle u. s. w.).

Im Alterthum [1]) war überall die Ansicht verbreitet, daß die Erfindung des Purpurfarbstoffes den Phöniciern zu verdanken sei; bekannt ist die Sage von dem Schäferhunde, der sich beim Zerbeißen von Purpurschnecken die Schnauze roth färbte. Die zur Purpurfärberei nöthigen Schnecken wurden an der ganzen Mittelmeerküste gefunden, doch war Schönheit und Haltbarkeit der Farbe je nach der Herkunft und Beschaffenheit der Schnecken sehr verschieden, der tyrrhenische hochrothe und violette Purpur war weitberühmt.

Hauptsächlich wurde Wolle damit gefärbt durch zweimaliges Tränken des Stoffes, daneben aber auch Leinen. Die Kunst des Färbens mit Purpur, die besonders zur römischen Kaiserzeit auf einer hohen Stufe gestanden haben muß, ging, wie so vieles Andere, in den Stürmen der Völkerwanderung allmählich verloren, erst die Orseille brachte im 13. Jahrhundert einen Ersatz.

In neuerer Zeit hat sich vor allem Schunck [2]) mit der Untersuchung des Purpurfarbstoffes befaßt. Die Schnecken, welche denselben liefern, gehören vornehmlich den Gattungen Murex und Purpura an, die sich an den Küsten der gemäßigten als auch der heißen Zone überall finden.

Die färbende Secretion des Thieres gleicht Eiter und ist in einem kleinen, weißlichen Gehäuse unter der Schale nahe dem Kopfe enthalten. Schunck hat zunächst mit Purpura lapillus, die auf den Felsen der Küste von Hastings zur Zeit der Ebbe gesammelt worden waren, Versuche angestellt; der blaßgelbe Saft wird am Lichte bald purpurfarben, im Dunkeln jedoch findet durchaus keine Färbung desselben statt. Dagegen ist der Luftsauerstoff auf die Bildung des Farbstoffes ohne Einfluß, da sich diese auch in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre, auch im Vacuum, vollzieht.

Auf Leinwand aufgetragen, geht das ursprüngliche Gelb des Secretes durch Grün und Blau in Purpur oder Scharlach über, dabei tritt ein starker, knoblauchartiger Geruch auf (Allylsulfid?) [3]).

---

[1]) Schmidt, Forschungen auf dem Gebiete des Alterthums, Bd. I. 1842. — [2]) Schunck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1358; 13, 2087. — [3]) Letellier, ibid. 23, R. 688.

Das Chromogen kann den pulverisirten Gehäusen durch Alkohol oder Aether entzogen werden, aus der anfangs goldgelben Lösung, die unter dem Einflusse des Lichtes purpurroth wird, fällt beim Stehen ein krystallinisch-körniges, purpurnes Pulver aus. Ebenso wie das Licht wirkt Salzsäure auf das Secret. 400 Thiere gaben 7 mg des Pulvers.

Schunck nennt diese Substanz Punicin.

Das gleiche Punicin wurde von ihm auch aus einer Probe einer (matt-) purpurfarbenen Wolle erhalten, welche von der Westküste von Nicaragua stammte. An den Küsten von Nicaragua und Costa-Rica verwenden die Eingeborenen noch jetzt Schnecken zum Färben und zwar hauptsächlich Purpura patula, die größer ist als die im Uebrigen sehr ähnliche Purpura lapillus.

Der Wolle, aus der zuerst mit verdünnter Salzsäure anorganische, vom Meerwasser herrührende Salze, dann mit Aether Fettsäuren entfernt worden waren, entzog siedendes Anilin den Farbstoff; beim Erkalten des Anilins setzte sich derselbe als dunkel purpurrothes, krystallinisches Pulver ab.

Punicin ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in kochendem Eisessig und Benzol, leicht löslich in kochendem Anilin. Diese Lösung zeigt einen nach Roth zu scharf abgegrenzten Absorptionsstreifen zwischen C und D, schmaler, und nicht so weit nach Roth hin als der Indigostreifen, auch verschwindet er nach einigem Stehen.

Die matt purpurrothe Lösung in Schwefelsäure hat einen Absorptionsstreifen zwischen D und E, bei längerem Stehen geht die Farbe in Grün über, während der Streifen verschwindet, Wasser fällt den Farbstoff unverändert aus.

Salpetersäure und Chromsäure greifen Punicin auch in der Wärme nur langsam an, Brom verwandelt es in einen in gelben Nadeln krystallisirenden, in Alkohol löslichen Körper.

Alkalische Zinnoxydlösung löst den Farbstoff auf und setzt ihn beim Stehen an der Luft als blaue Haut wieder ab.

Zwischen Uhrgläsern erwärmt, sublimirt das Punicin bei 190°, die sublimirten Krystalle erscheinen im reflectirten Licht bronzefarbig, im durchscheinenden tiefblau.

Nach Witt[1]) enthält der Farbstoff der Purpurschnecken Indigoblau und daneben einen rothen Farbstoff von geringerer Lichtbeständigkeit. Der letztere ist auf allen Purpurgewändern mit der Zeit gebleicht, so daß nur der blaue Indigogrund erhalten blieb.

Als vor einiger Zeit die aus dem neunten Jahrhundert stammende Grabesurne des heiligen Ambrosius (er ist der Schutzheilige von Mailand, Bischof von Mailand in der zweiten Hälfte des vierten Jahrhunderts) geöffnet wurde, fand man darin erdige Substanzen, vermischt mit Farbstoffen, wahrscheinlich von Gewändern herrührend.

Frapolli, Lepetit und Padulli[2]) untersuchten diese Reste, sie fanden

---

[1]) Witt, Technologie der Gespinnstfasern, 1888. — [2]) Frapolli, Lepetit und Padulli, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 84.

darin Indigo und Gummilack. (Aus diesem Gemisch von Blau und Roth hätte also die Purpurfarbe des Gewandes bestanden.)

Bizio[1]) ist der Ansicht, alle Reactionen, die von jenen Forschern auf Indigo angewandt wurden, paßten eben so gut auf „orientalischen Purpur“.

A. und G. De Negri[2]) untersuchten den Saft von Murex treculus. Sie fanden darin zwei Farbstoffe, von denen der eine Indigo war, den sie rein darstellen konnten. Uebrigens färbt sich der Saft dieser Schnecke auch im Dunkeln, während das bei Murex brandaris nicht der Fall ist, deren Saft sich wie der der Purpurarten verhält.

Zusammenstellung derjenigen künstlichen Farbstoffe, welche die natürlichen verdrängen oder mit denselben in Wettbewerb getreten sind[3]).

Natürl. Farbstoff	Wird verdrängt auf Baumwolle	Wird verdrängt auf Wolle und Seide
Quercitron. .	Zumeist durch substantive Farbstoffe: Diaminechtgelb *B*, *A* (C.), Chloramingelb (C.), Chrysophenin (C.); Auramin (H. G.), Diamingelb (H.), Chrysamin (H.), Thioflavin (G.). Für Druck neben Blauholz wird es nach wie vor verwendet.	Wird nicht mehr viel verwendet, die verschiedenen beizenfärbenden Gelb sind an seine Stelle getreten (C.). Ferner Naphtolgelb *S* (H.), Tartrazin, Chinolingelb (H.).
Kreuzbeere. .	Wird noch viel im Baumwolldruck und zum Aetzen in Verbindung mit Zinnsalzsätzen verwendet. Für directen Druck concurriren: Auramin, Thioflavin *T* (C.), letzteres ausschließlich zum Aetzen, ferner Chrysophenin (H.), Chloramingelb (H.), Oriol (G.). Wichtig sind auch die gelben Salicylsäureazofarbstoffe, wie Alizaringelb (H.) u. s. w.	Für Wolle wenig verwendet. Für Seide durch Tartrazin, Walkgelb (C.), Naphtolgelb *S* (H.) ersetzt.

[1]) Bizio, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 142. — [2]) A. und G. De Negri, ibid. 9, 84. — [3]) Ich verdanke diese Angaben den freundlichen Mittheilungen der Anilinfarbenfabrik Leopold Cassella und Comp. in Frankfurt a. M. (C), der Chemischen Fabrik von Joh. Rud. Geigy und Comp. in Basel (G) und der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst (H).

Natürl. Farbstoff	Wird verdrängt auf Baumwolle	Wird verdrängt auf Wolle und Seide
Wau	Für Baumwolle kaum gebraucht.	Wurde für Wolle wenig benutzt, dagegen viel für Seide. Wird verdrängt durch Naphtolgelb *S*, Echtgelb (C.), Tartrazin, Walkgelb (C.), Citronin (G.), Jasmin (G.), Azogelb (G.), Alizaringelb (H.).
Gelbholz	Fast ganz durch die substantiv färbenden Gelb verdrängt wie beim Quercitron, ebenso durch Sonnengelb (G.), Diphenylechtgelb (G.), Kresotingelb (G.), ferner durch Alizaringelb und Homologe (H.). Im Druck in Verbindung mit Blauholz ist es noch unersetzt.	Ist in der Wollfärberei noch viel im Gebrauch, aber stark bedrängt durch die verschiedenen beizenziehenden Gelb: Anthracengelb *C* (C., G.), Chromgelb (C., G.), Beizengelb (C., G.), Walkgelb (G.), Azogelb (H.), Echtgelb (H.), Alizaringelb (H.).
Blauholz	Ist in der Baumwollfärberei (für Schwarz) im Aussterben begriffen. Wurde für bessere Artikel durch Anilinschwarz, Diaminogenschwarz (C.) ersetzt, für billigere Artikel durch die direct färbenden u. diazotirbaren Schwarz: Diaminschwarz (C.), Oxydiaminschwarz (C.), Columbiaschwarz (C.), Directtiefschwarz (C.), ferner durch Vidalschwarz, Immedialschwarz (G., H.) und ähnliche sulfurirte Producte.	Aehnlich wie auf Baumwolle, verhält es sich auf Wolle. Es wird noch vielfach gefärbt, ist aber stark im Zurückgehen begriffen. Die wichtigsten Concurrenzproducte dagegen sind: Naphtol- und Naphtylaminschwarz (C., G., H.), Brillantschwarz (C., G.), Diamantschwarz (C., G., H.), Wollschwarz (C.), Alizarinschwarz (G., H.), Anthracenschwarz (C., G.), Azosäureschwarz (H.), Chromotrop *S* (H.). Für Seide noch riesig verwendet und ohne Ersatz.
Rothholz	Für Baumwolle kaum mehr verwendet, da es fast ganz durch die substantiv färbenden Roth: Diaminechtroth *F* (C.), Congorubin (C.), Diaminbordeaux (C.), Benzopurpurin (G., H.), Diaminroth (H.) ersetzt wird, sowie durch Fuchsin (G., H.), Hessisch Purpur (G.), Safranin (H.), para-Nitranilinroth (H.), Alizarinroth (H.).	Auch für Wolle und Seide fast ganz verdrängt durch: Tuchroth (C.), Wollroth (C.), Säurefuchsin (G.), Echtroth (H.), Orseilleersatz (G.), Ponceau (H.), Apolloroth (G.), Rocellin (G.), in der Walkindustrie durch Alizarinroth (C., H.), Diaminechtroth (C.), Chromotrop (H.).

Natürl. Farbstoff	Wird verdrängt auf Baumwolle	Wird verdrängt auf Wolle und Seide
Cochenille . .	—	Wird für Wolle und Seide immer noch etwas gebraucht, aber verdrängt durch lebhafte, saure Wollfarben, wie z. B. Azoëosin (G.), Chromazonroth (G.), Palatinscharlach (H., C.), Brillantcroceïn (H.), Brillantcochenille (C.), durch die verschiedenen Ponceaux 2c.
Orseille . . .	—	Dürfte für Wolle und Seide wohl schon ganz ersetzt sein durch die leicht egalisirenden, rothen, sauren Wollfarbstoffe: Säurefuchsin (C.), Azocarmin (C., G., H.), Orseilleersatz (C., G., H.), Azofuchsin (C., G., H.), Lanafuchsin (C.), Azorubin (C.), Azosäurefuchsin (H.), Rosindulin (G.), Apolloroth (G.), Chromotrop (H.).
Orlean. . . .	Auf Baumwolle ersetzt durch die verschiedenen künstlichen Orange, z. B. Chrysophenin (H.), Chrysamin (H.), Mikadogelb- und Orange (H.).	—
Safflor . . .	Wurde zuerst für Baumwolle ersetzt durch Eosine, Phloxin (C., G.); später wurden auch diese verdrängt durch Rhodamin (C., H.), Erica (C.), Diaminrosa (C.), Geranin (C.), Safranin (H.) u. s. w.	—
Berberin. . .	—	Wurde für Wolle nicht, wird aber für Seide immer noch etwas verwendet. Ersatzproducte sind dieselben wie für Wau.
Catechu . . .	Zum Färben der Baumwolle immer noch gebraucht, wenn auch eine ganze Reihe sehr guter substantiver Farb-	Für Seide in Verbindung mit Blauholz noch in großen Mengen im Gebrauch, ohne daß Ersatzproducte da wären

Natürl. Farbstoff	Wird verdrängt auf Baumwolle	Wird verdrängt auf Wolle und Seide
Catechu . . .	stoffe dagegen auftrat. Besonders die mit Chrom und Kupfer nachzubehandelnden Diaminfarben, Benzo- u. Congofarben scheinen in letzter Zeit erfolgreich dagegen anzukämpfen (C.), auch Chrysoïdin (H.), Vesuvin (H.) u. s. w. Für Baumwolldruck wird Catechu noch sehr stark verwendet, wenn auch die verschiedenen Alizarinfarben einen Theil abzunehmen versuchen (C.).	(C.). (Beschwerung der Seide!)
Indigo	Wird trotz der vielen ernsten Ersatzproducte auf Baumwolle noch viel angewendet. Solche Ersatzproducte sind: Synthetischer Indigo, Indoïn (C., G., H.), Naphtindon (C.), Echtbaumwollblau (C.), Methylenblau (C., H.), Indaminblau (H.), Janusblau (H.), dann die direct färbenden und diazotirbaren Blaus der Diamin-, Diphenyl- und Benzofarbengruppe [Diaminblau und Verwandte (H.), Diaminogenblau (C., H.)]. Ein neues Product, Immedialblau (C., H.), zu den Schwefelfarben gehörig, das in letzter Zeit auftritt, scheint als Ersatzproduct zu den ernstesten zu zählen. Im Baumwolldruck wird Indigo außer durch die synthetischen Indigopräparate durch die verschiedenen basischen Blaus, incl. Nitrosoblau, Alizarinblau &c. zum Theil ersetzt (C.).	Auf Wolle einerseits durch Alizarinblau (C., G., H.), synthetischen Indigo, Alizarincyanin (C., G., H.), Anthracenblau (G., H.), Chromotrop *F*, *B* (H.), Gallaminblau (G.), Gallocyanin (G.), dann auch durch Sulfocyanin (C.) und Lanacylblau ersetzt. Uebrigens hält sich die Anwendung von Indigo auf Wolle verhältnißmäßig sehr gut.

Nachträge und Zusätze.

Zu S. 11: Piuri, Indisch-Gelb. Der Mangobaum, Mangifera indica L., Anacardiaceae (Mangifereae), ist im südlichen Asien (vielleicht in Vorderindien und Ceylon) heimisch und wird gegenwärtig in allen Tropen cultivirt, da Rinde, Früchte (Gerbstoff), Gummi (antiseptisch) und Blätter Verwendung finden.

Zu S. 23. In einer Abhandlung: Eine Reaction einiger natürlicher Farbstoffe mit Phenolhydroxylen, faßt A. G. Perkin[1]) die Erfahrungen zusammen, die er bei dem Studium der Einwirkung von Kalium- (Natrium- u. s. w.) Acetat auf die Alizarin-, Flavon- und Xanthongruppe machte.

In der Alizaringruppe giebt Alizarin mit Acetaten Monoalkalisalze, ebenso Anthragallol und Purpurin, dagegen liefert meta-Dioxyanthrachinon nur eine Spur, Chinizarin und Alizarinmethyläther überhaupt kein Salz.

In der Xanthongruppe gaben Euxanthon und Gentisin mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung kein Salz, wohl aber das Galloflavin von Bohn und Gräbe[2]), das ein Dikaliumsalz liefert. Maclurin scheint ebenfalls zu reagiren. Hämateïn giebt ein schwarzes Monokaliumsalz (und Natriumsalz), $C_{16}H_{11}O_6K$, die analoge Brasileïnverbindung ist zu leicht löslich.

Santalin giebt das kastanienbraune Salz: $C_{30}H_{27}O_{10}K$, Curcumin giebt keinen Niederschlag, die Salze von Rottlerin sind schon beschrieben (s. S. 291), Vitexin reagirt nicht.

In der Flavongruppe geben in Alkohol schwer lösliche mono-Alkalisalze:

Quercetin (Dibromquercetin), Morin (Tetrabrommorin), Fisetin, Myricetin, Luteolin (gelatinös, ziemlich leicht löslich).

Rhamnetin und Rhamnazin geben Salze, in welchen 1 Metall auf 2 Mol. Farbstoff kommt:

$$C_{32}H_{23}O_{14}K \quad \text{und} \quad C_{34}H_{27}O_{14}K.$$

Von den Glycosiden des Quercetins und seiner Aether geben normale Salze:

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 75, 433. — [2]) Bohn und Gräbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2327.

Rutin, Violaquercitrin, Myrticolorin, Osyritrin; Xanthorhamnin verhält sich wie Rhamnetin, es bildet ein Salz $(C_{28}H_{36}O_{17})_2K$, Quercitrin scheint kein Monokaliumsalz zu liefern.

Chrysin ferner und Apigenin geben keine in Alkohol unlöslichen Monokaliumsalze.

Perkin's theoretische Schlüsse sind nun in Kürze folgende:

Ausgenommen Morin und Rhamnazin besitzen alle Flavonfarbstoffe mit ausgeprägt saurem Charakter zwei Hydroxyle in ortho-Stellung.

Nur diejenigen Verbindungen aber haben diesen sauren Charakter, welche auch basische Eigenschaften besitzen, d. h. mit Mineralsäuren Salze liefern.

Solche Farbstoffe, welche nur schwierig mit Säuren Salze bilden, wie Rhamnetin und Rhamnazin, haben auch nur schwach saure Eigenschaften.

Daß in den Flavonabkömmlingen, welche diese charakteristischen Salze bilden, gerade ein Hydroxyl besonders sauren Charakter besitzt, ist wohl zweifelhaft, besonders im Hinblick darauf, daß solche Salze durch heißes Wasser zersetzt werden. Viel wahrscheinlicher ist es, daß hier eine Umlagerung im Molecül vor sich geht, d. h. daß bei diesen Salzbildungen ein Uebergang in die chinoïde Form stattfindet.

Für das Quercetinmonokaliumsalz kämen hier beispielsweise zwei Formeln in Betracht:

OH, O, O=, —OH, —OH, OH, C, OK

I.

und

OH, O, OH—, =O, —OH, OH, C, OK

II.

Nach Formel II. ließe sich sowohl die Bildung der Salze mit Mineralsäuren als auch der Einfluß der orthoständigen Hydroxyle und der Alkylirung bequemer erklären.

Zu S. 64: Farbstoff von Calluna vulgaris. Der Farbstoff von Calluna vulgaris (Erica vulgaris), des gewöhnlichen Heidekrautes, ist nach A. G. Perkin und Newbury[1]) Quercetin. Daneben findet sich noch in geringer Menge ein Catechintannin.

Zu S. 74: Dem Vitexin nahe verwandt scheint das Scoparin, $C_{20}H_{20}O_{10}$, nach den Untersuchungen von A. G. Perkin[2]) zu sein. Das Scoparin[3]), aus Spartium Scoparium L., verliert, mit Jodwasserstoffsäure

[1]) A. G. Perkin und Newbury, Proc. chem. soc. 15, 179; Chem. Centralbl. 1899 [II], S. 259. — [2]) A. G. Perkin, Proc. chem. soc. 15, 123. — [3]) Beilstein's Handbuch d. organ. Chem. 1898, Bd. III, S. 648.

behandelt, eine Methylgruppe und geht in einen neuen Farbstoff, das Scoparein, über.

Mit Kalilauge gekocht, entstehen aus Scoparin: Phloroglucin, Vanillinsäure und eine Verbindung $C_9H_{10}O_3$ (farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 114°). Da diese letztere eine Methoxylgruppe enthält, mit Semicarbazid reagirt und bei der Kalischmelze Protocatechusäure liefert, ist sie ein Dioxyacetophenonmonomethyläther, vermuthlich

$$C_6H_3(OH)(O.CH_3)(CO.CH_3)$$

(Benzolring mit OH, —O.CH₃ in Nachbarstellung und CO.CH₃ in Parastellung zu OH)

Ebenso wie eine Lösung von Vitexin in concentrirter Schwefelsäure, wird auch eine solche von Scoparin beim Erwärmen grün.

Das Scoparin ist vielleicht Methoxyvitexin.

Zu S. 76: Der Farbstoff der Blüthen des Färberginsters. Die Blüthen (und Blätter) des Färberginsters, Genista tinctoria L., welche früher zum Gelbfärben benutzt wurden, sind von A. G. Perkin und Newbury[1]) untersucht worden.

Sie enthalten zwei Farbstoffe, der eine ist Luteolin, der andere stellt einen neuen Farbstoff, Genisteïn, dar. Er krystallisirt in farblosen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_5$.

Er giebt ein Triacetylderivat, $C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, das bei 197 bis 201° schmilzt, und ein in farblosen Nadeln (Schmelzpunkt über 290°) krystallisirendes Tetrabromderivat, $C_{14}H_6O_5Br_4$.

Der Genisteïndimethyläther, $C_{14}H_8O_5(CH_3)_2$, bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 137 bis 139°, seine Acetylverbindung, $C_{14}H_7O_5(CH_3)_2CO.CH_3$, Nadeln vom Schmelzpunkt 202 bis 204°.

Dem Genisteïn wird vorläufig die Constitution eines Trihydroxyphenylketocumarans zuertheilt:

$$(OH)_2C_6H_2\langle{}^{O}_{CO}\rangle CH.C_6H_4.OH.$$

Zu S. 91: Der Farbstoff der Baumwollblüthen. Die Blüthen der Baumwolle, Gossypium herbaceum, enthalten nach den Untersuchungen A. G. Perkin's[2]) einen Farbstoff als Glycosid, das Gossypetin, $C_{16}H_{12}O_8$.

Es stellt eine in Alkalien mit orangerother Farbe lösliche Substanz vor, die eine Hexaacetylverbindung, $C_{16}H_6O_8(C_2H_3O)_6$ (weiße Nadeln, bei 212 bis 216° schmelzend), liefert.

[1]) A. G. Perkin und Newbury, l. c. — [2]) A. G. Perkin, l. c.

Gossypetin giebt bei der Kalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure; es enthält keine Methoxylgruppe. Da es ferner ein Sulfat, $C_{16}H_{12}O_8 . SO_4H_2$, ein orangerothes Jodhydrat, $C_{16}H_{12}O_8 . JH$, sowie ein Kaliumsalz, $C_{16}H_{11}O_8K$, liefert, gehört es wahrscheinlich zur Flavongruppe. Gossypetin färbt gebeizte Wolle und Zeuge wie folgt an:

Auf Thonerde	blasses Orangebraun,
„ Zinn	Orangeroth,
„ Chrom	Dunkelbraun,
„ Eisen	dunkles Olivbraun.

Ein neues Flavonderivat hat Fleischer [1]) aus den Blättern von Digitalis purpurea erhalten durch Extrahiren mit Alkohol, Ausschütteln des Extractes mit Aether und Reinigen der ätherischen Lösung mit Sodalösung.

Aus dem Aether krystallisirt das Digitoflavon, das durch Behandeln mit Chloroform von noch anhaftendem (in Chloroform schwer löslichem) Digitoxin befreit wird.

Es bildet gelbe Krystalle, dieselben enthalten Krystallwasser, das erst bei 150° ganz entweicht. Bei raschem Erhitzen schmilzt der Körper gegen 320°. Er ist wenig löslich in Aether und heißem Wasser, mäßig in heißem Eisessig oder Aceton.

Das Digitoflavon, das die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ (bei 150°) besitzt, ist ein dreiwerthiges Phenol, es läßt sich eine Tribenzoylverbindung, $C_{15}H_7O_6(C_7H_5O)_3$ (farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 219°), sowie ein Tribenzolsulfonat desselben, $C_{15}H_7O_6(C_6H_5SO_2)_3$ (feine weiße Nädelchen, Schmelzpunkt 221 bis 222°), darstellen.

Wird Digitoflavon mit Kali und wenig Wasser eine halbe Stunde lang auf 170° erhitzt, so bildet sich Phloroglucin und vermuthlich Protocatechusäure. Es verbindet sich ferner wie die Körper der Quercetinreihe mit Mineralsäuren zu krystallisirenden, durch Wasser zersetzlichen Salzen. Schließlich wurde beim Erhitzen des Digitoflavons mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 350° eine Substanz erhalten, die wahrscheinlich Brenzcatechin sein dürfte.

Eine sichere Formel läßt sich für das Digitoflavon vorläufig nicht aufstellen, da die Functionen aller sechs Sauerstoffe in demselben noch nicht festgestellt sind.

Indessen zieht Fleischer folgende beiden Formelbilder in Betracht:

oder

[1]) Fleischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1184.

Zu S. 98: Von Emilewicz, v. Kostanecki und Tambor[1]) ist nun auch die Synthese des Chrysins ausgeführt worden.

Phloracetophenontrimethyläther condensirt sich bei Gegenwart von Natrium mit Benzoësäureester zu einem β-Diketon, dem 2,4,6-Trimethoxy-benzoylacetophenon:

$CH_3.O$ $O.CH_3$ — $CO.CH_3$ — $O.CH_3$ $+ C_2H_5O.CO.C_6H_5$

Phloracetophenontrimethyläther

$= $ $CH_3.O$ $O.CH_3$ — $CO.CH_2.CO.C_6H_5$ — $O.CH_3$ $+ C_2H_5OH.$

2,4,6-Trimethoxybenzoylacetophenon

Das β-Diketon geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter vollständiger Entmethylirung und unter Ringschließung in Chrysin über

CH_3O $O.CH_3$ — $CO.C_6H_5$ — CH_2 — CO — $O.CH_3$ $=$ OH O — $C-C_6H_5$ — CH — CO — OH

Chrysin

Das synthetische Chrysin erwies sich nach allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem von Piccard in den Pappelknospen entdeckten Chrysin, und das Gleiche gilt für ein aus dem künstlichen dargestelltes Methylchrysin, das sich gerade so verhielt, wie das Tectochrysin.

Zu S. 144: Czapek[2]) hat Untersuchungen über die Orseillegährung angestellt. Es ist dies kein rein chemischer Vorgang, sondern ein wirklicher Gährungsproceß, bedingt durch einen Mikroorganismus, der im faulenden Harn vorkommt. Es gelang, Reinculturen des Gährungserregers darzustellen, er bildet kurze Stäbchen vom Aussehen des Heubacillus. Er verarbeitet die Flechtensäuren unter Abspaltung von Orcin, welches durch Ammoniak zu Orceïn umgewandelt wird. Demnach scheint gefaulter Harn doch zur Be-

[1]) Emilewicz, v. Kostanecki und Tambor, ibid. 32, 2448. — [2]) Czapek, Chem. Centralbl., 1898, Bd. I, S. 684.

reitung der Orseille unentbehrlich zu sein, ohne denselben will Czapek, auch mit Ammoniumcarbonatlösung, kein Orceïn erhalten haben.

Zu S. 197: A. Farner[1]) bringt ausführliche Mittheilungen über den Stocklack.

Aus einem in einer Ausbeute von 74,5 Proc. aus dem Stocklack gewonnenen Reinharze konnte ein in Aether löslicher und ein unlöslicher Theil abgeschieden werden.

Der in Aether unlösliche Theil gab bei der Verseifung mit Kalilauge die Aleuritinsäure, $C_{12}H_{25}O_2.COOH$, welche vielleicht als eine Dioxytridekylsäure aufzufassen ist:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH.OH.(CH_2)_7.CH.OH.COOH.$$

Aus dem in Aether löslichen Antheile des Reinharzes konnte neben anderen Producten der die gelbe Farbe des Schellacks bedingende Farbstoff, das

Erythrolaccin, $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ (?), isolirt werden, das im Reinharze zu etwa 1 Proc. enthalten ist.

Es bildet goldgelbe, wohlausgebildete Blättchen, die, unter theilweiser Verkohlung, in schönen rothen Nadeln sublimiren und in den meisten organischen Solventien schon in der Kälte leicht mit gelber Farbe löslich sind, in Alkalien mit prächtig violetter Farbe. Nach Farner stellt das Erythrolaccin vielleicht ein bisher noch nicht bekanntes Oxymethylanthrachinon vor.

Der Stocklack enthält ferner noch zu etwa 6 Proc. ein Wachs, aus dem von diesem (mittelst siedendem Petroläther) befreiten Material kann durch Extraction mit Wasser und Ueberführung in den Bleilack der Rohfarbstoff in einer Ausbeute von 6,5 Proc. gewonnen werden. Sein Spectrum ist demjenigen des Laccaïns aus Lac-Dye sehr ähnlich.

Aus dem vom Wachs und Farbstoff befreiten Stocklack wird dann durch Behandeln mit heißem Alkohol Aleuritinsäure und Erythrolaccin isolirt.

Zu S. 309: Ein seit der Niederschrift dieses Artikels (Farbstoff der Purpurschnecken) erschienenes Buch von Dedekind über den Purpurfarbstoff der Alten konnte nicht mehr berücksichtigt werden.

---

[1]) A. Farner, Arch. Pharm. 237, 35; Chem. Centralbl. 1899, Bd. I, S. 687.

Alphabetisches Register.

A.

D.

E.

J.

K.

Q.

R.

S.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Berichtigungen.

Auf Seite 9, Zeile 16 von unten lies: Diacetyleuxanthon statt Diacetylenxanthon.
Auf Seite 297, Zeile 1 von oben lies: Wongsky statt Wougsky.



